

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MAURÍCIO SCARPATO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDRADOS DE TiO₂
COM ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade do Extremo Sul
Catarinense para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael
Bernardin

Coorientador: Prof. Dr. Marcos
Marques da Silva Paula

CRICIÚMA
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S286o Scarpato, Maurício.

Obtenção e caracterização de vidrados de TiO_2 com atividade fotocatalítica / Maurício Scarpato; orientador: Adriano Michael Bernardin, co-orientador: Marcos Marques da Silva Paula. – Criciúma, SC, Ed. do Autor, 2013.

75 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2013.

1. Revestimento em cerâmica. 2. Placa cerâmica. 3. Vidrados cerâmicos. I. Título.

CDD. 22ª ed. 666.4

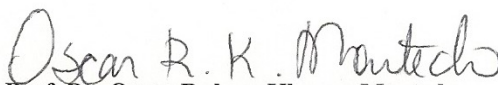
Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

MAURÍCIO SCARPATO

“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDRADOS DE TiO_2
COM ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA”.

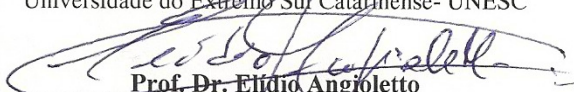
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 28 de fevereiro de 2013.



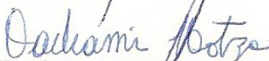
Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Universidade do Extremo Sul Catarinense- UNESC



Prof. Dr. Elídio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Dachamir Hotza

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin e ao Coorientador: Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula, pelo estímulo, disponibilidade, apoio que me dedicaram e pela orientação científica que sempre proporcionaram durante a realização deste trabalho.

À empresa Esmalglass-Itaca pelo incentivo dado a realização do trabalho.

À Vanessa Brunel Tezza pela colaboração na preparação dos filmes de TiO_2 .

Aos meus colegas e amigos, que me incentivaram ao longo deste percurso, estando sempre disponíveis em todos os momentos.

Aos meus familiares pelo apoio incondicional, incentivo e confiança sempre depositada em mim.

RESUMO

Vidrados fotocatalíticos foram desenvolvidos adicionando-se TiO_2 na forma de anatásio a fritas cerâmicas comerciais, sendo depositados sobre placas cerâmicas esmaltadas por pulverização e em seguida expostas a um tratamento térmico entre 800 e 1000 °C. As placas com vidrados de TiO_2 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), determinação da molhabilidade da água pela medição do ângulo de contato e a determinação da atividade fotocatalítica por meio da degradação de azul de metileno em contato com as peças revestidas sob irradiação UV. A análise microestrutural (MEV) mostrou que as partículas de TiO_2 dispersaram-se adequadamente na matriz vítrea. Os difratogramas de raios X mostraram que a partir dos 850 °C as partículas de anatásio convertem-se para rutilo ocasionando perda da atividade fotocatalítica das placas cerâmicas. Em condições otimizadas, obteve-se 50 % de degradação do corante azul de metileno ao final de 11 h de irradiação, com uma taxa de reação de $0,1138 \text{ h}^{-1}$.

Palavras-chave: Revestimentos cerâmicos. Fotocatálise. TiO_2 . Anatásio. Vidrados.

ABSTRACT

Photocatalytic glazes were developed by adding TiO_2 in anatase form into commercial ceramic frits. The glazes were coated by spraying on enameled ceramic tiles and then exposed to a heat treatment between 800 and 1000 °C. The tiles with the TiO_2 glaze were characterized by SEM and XRD, their wettability was determined by measuring the contact angle with water and their photocatalytic activity was determined by the degradation of methylene blue in contact with the coated tiles under UV irradiation. The microstructural analysis (SEM) showed that the TiO_2 particles are properly dispersed in the glass matrix. The XRD analysis showed that from 850 °C the anatase particles are converted into rutile, causing loss of photocatalytic activity of the tiles. Under optimized conditions the anatase glaze yields 50% degradation of methylene blue dye at the end of 11 h of irradiation, with a reaction rate of 0.1138 h^{-1} .

Keywords: Ceramic tiles. Photocatalysis. TiO_2 . Anatase. Glazes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquematização do mecanismo de fotocatalise.	27
Figura 2 - Representações das estruturas cristalinas do TiO_2 nas formas alotrópicas de rutilo e anatásio.	30
Figura 3 - TiO_2 sinterizado durante 8 h a temperaturas de: a) 750 °C, b) 800 °C.	31
Figura 4 - Mecanismo de formação da superfície hidrofílica.	34
Figura 5 - Aerógrafo de ação simples e sucção.	36
Figura 6 - Modelo para uma mistura de dois componentes.	42
Figura 7 - Difrátograma do pó comercial de titânia.	50
Figura 8 - Distribuição de tamanhos de partículas do pó de titânia.	51
Figura 9 - Ângulo de contato para a água dependendo do tipo de frita e temperatura de queima sem aplicação de radiação UV: (a) TECNO a 850 °C, (b) TECNO a 900 °C, (c) TECNO a 950 °C, (d) SMT a 850 °C, (e) SMT a 900 °C, (f) SMT a 950 °C.	52
Figura 10 - Ângulo de contato para a água dependendo do tipo de frita e temperatura de queima após aplicação de radiação UV: (a) TECNO/anatásio, (b) SMT/anatásio.	53
Figura 11 - MEV da superfície da amostra TECNO/anatásio após terceira queima: (a) vidrado a 850 °C, (b) ampliação de (a), (c) vidrado a 900 °C, (d) ampliação de (c).	55
Figura 12 - MEV da superfície da amostra SMT/anatásio após terceira queima: (a) vidrado a 850 °C, (b) ampliação de (a), (c) vidrado a 900 °C, (d) ampliação de (c).	56
Figura 13 - Representação de $\ln(\text{Co/C})$ x tempo de irradiação UV para: (a) TECNO/anatásio (850 °C), (b) TECNO/anatásio (900 °C), (c) SMT/anatásio (850 °C) e (d) SMT/anatásio (900 °C).	58
Figura 14 - Espectros de DRX das superfícies vidradas após terceira queima: (a) vidrado TECNO/anatásio, (b) vidrado SMT/anatásio.	62
Figura 15 - Representação de $\ln(\text{Co/C})$ x tempo de exposição à radiação UV para os vidrados TECNO/anatásio queimados a 800 °C.	64
Figura 16 - Curva de nível para a taxa de degradação de azul de metileno.	66
Figura 17 - Curva de nível para a constante de velocidade.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial redox de algumas espécies.	25
Tabela 2 - Propriedades das fases alotrópicas do titânio.....	29
Tabela 3 - Fases alotrópicas da titânia com alteração da temperatura...	31
Tabela 4 - Análise de Variância.	47
Tabela 5 - Análise química das fritas (FRX).....	49
Tabela 6 - Comportamento térmico das fritas TECNO e SMT (dilatometria óptica).	50
Tabela 7 - Taxa de degradação (%) e constante de velocidade (h^{-1}) para os vidrados queimados à 850 e 900 °C (após 11 h de exposição à radiação UV).	60
Tabela 8 - Planejamento experimental de misturas e resultado para taxa de degradação (%) e constante de velocidade (h^{-1}).	65
Tabela 9 - Análise de variância para a taxa de degradação de AM (%).	65
Tabela 10 - Análise de variância para a constante de velocidade (h^{-1})..	67

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	banda de condução
BV	banda de valência
Δ	calor
DRX	difração de raios X
e^-	elétron
eV	elétron volt
FRX	fluorescência de raios X
h	constante de Planck
h^+	lacuna
HO_2^\bullet	radical hidroperoxila
H_2O_2	peróxido de hidrogênio
λ	comprimento de onda
MEV	microscopia eletrônica de varredura
v	velocidade da luz
$O_2^{\bullet-}$	radical superóxido
O_3	ozônio
OH^\bullet	radical hidroxila
TiO_2	dióxido de titânio, titânia
ρ	densidade
UV	ultravioleta
V	volt
vis	visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
1.2 JUSTIFICATIVA	21
1.3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO	22
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	25
2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO	29
2.2.2 Filmes de TiO₂	32
2.2.3 Super-hidrofiliçidade nos filmes de TiO₂	33
2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO ₂ EM PLACAS CERÂMICAS	34
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
3.2 OBTENÇÃO DAS PLACAS COM VIDRADOS DE TiO ₂	37
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
3.3.1 Fluorescência de raios X (FRX)	38
3.3.2 Difração de raios X (DRX)	38
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	38
3.3.4 Espectroscopia UV-vis	38
3.3.5 Difração a laser.....	38
3.4 CARÁTER HIDROFÍLICO	39
3.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	39
3.6 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL POR MODELAGEM DE MISTURAS	40
3.7 ANÁLISE DE VARIÂNCIA	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	49
4.2 CARÁTER HIDROFÍLICO.....	51
4.3 PLACAS COM VIDRADOS DE TiO ₂	54
4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	56
4.5 ANÁLISE DE DRX DA SUPERFÍCIE VIDRADA DAS AMOSTRAS	61
4.6 ANÁLISE DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO VIDRADO FOTOCATALÍTICO	63
5 CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O mercado globalizado cada vez mais competitivo busca incessantemente soluções que gerem inovação em processos e produtos. Os revestimentos cerâmicos têm seguido a mesma tendência de inúmeros outros produtos dos chamados setores industriais tradicionais, buscando novos usos e aplicações para ampliar os seus mercados usuais.

Um grande número de descobertas e invenções recentes, relacionadas à modificação de superfícies de materiais por deposição de filmes micro ou nanométricos, está revolucionando as indústrias de semicondutores, metalúrgica e vidreira. Essas tecnologias podem ser adaptadas à indústria de revestimentos cerâmicos. Um exemplo é a obtenção de recobrimentos com propriedades fotocatalíticas, i.e., que podem ser ativados por radiação UV. Esses recobrimentos formam uma superfície com uma série de características especiais, baseadas na habilidade de destruir a matéria orgânica e outras substâncias (em estado sólido, líquido ou gasoso) que se deposita na superfície, pela interação do recobrimento com a radiação UV e também podem aumentar a molhabilidade superficial, facilitando assim o escoamento da água depositada (BOCCACCINI e ZHITOMIRSKY, 2002).

O recobrimento pode ser extremamente fino, sendo transparente e incolor, não afetando assim o acabamento estético do vidro que o recebe. Além disso, devido a sua natureza inorgânica, o recobrimento é não combustível e resistente aos agentes de limpeza convencionais. As propriedades são ativadas pela radiação UV, que produz uma série de modificações na estrutura eletrônica interna do recobrimento, mas não afeta a sua aparência e suas características técnicas superficiais macroscópicas (LI et al., 2008).

A radiação UV está presente na luz do dia (mesmo sem luz solar direta) e em certas fontes de luz artificial. Desse modo, esse tipo de recobrimento seria recomendado para áreas externas e internas expostas à luz natural suficiente, ou com fontes de luz artificial adequadas. O efeito ativador gerado na superfície não desaparece imediatamente quando a radiação cessa, mas dura por um período suficientemente longo para assegurar sua efetividade (COLLINS-MARTINEZ et al., 2007; LI et al., 2008). E essa efetividade é baseada na combinação de duas propriedades: a ruptura das cadeias moleculares orgânicas e a formação contínua da película de água; o resultado é uma série de funcionalidades de amplo interesse e aplicação, que incluem:

- Efeito autolimpante: os revestimentos que apresentam estas características, em princípio, não necessitam qualquer manutenção de limpeza, pois em dias ensolarados os depósitos orgânicos são transformados em cinzas e em dias de chuva a poeira é removida pela água;
- Efeito esterelizante: o crescimento dos microorganismos e sua reprodução são inibidos pelo contato com estes recobrimentos, levando assim à destruição destes. Isto é de particular interesse nas áreas construídas onde é necessária rigorosa higiene (salas de operação, hospitais, refeitórios);
- Purificação do ar: quando o ar é mantido em contato contínuo com superfícies fotocatalíticas por meio de um sistema de recirculação de ar, os microorganismos responsáveis pelos maus cheiros e atmosferas impuras são neutralizados produzindo um ambiente mais confortável.

O presente trabalho trata da aplicação por técnicas convencionais de aplicação de filmes finos de TiO_2 em placas cerâmicas por pulverização (*spraying*), queimando-as para agregar características funcionais a estas, como a fotocatalise e a hidrofiliidade. O revestimento cerâmico passa primeiramente por um processo normal de manufatura, em seguida o recobrimento diferenciado pode ser aplicado e fixado em sua superfície, proporcionando aos revestimentos várias propriedades funcionais. O processo de utilização de uma placa cerâmica já pronta, aplicação e queima de uma nova camada é de uso corrente na indústria de revestimentos cerâmicos, processo este denominado “terceira queima”.

As fachadas das edificações apresentam alteração de cor e escurecimento ao longo de sua vida útil, exigindo limpezas frequentes, com grande impacto nos custos de manutenção, desta forma, as placas cerâmicas com filme de titânia (dióxido de titânio ou TiO_2) poderiam ser aplicadas em ambientes que necessitem frequentemente de higienização. O local uma vez devidamente irradiado com luz UV desenvolve nos revestimentos a fotocatalise e hidrofiliidade, passando assim a desempenhar a função autolimpante. Desta maneira, o revestimento com titânia pode manter o ambiente livre de sujeira ou tornar mais fácil a tarefa de limpeza (PASCOALI, 2007).

O dióxido de titânio é a substância mais largamente utilizada no mundo como pigmento branco. Ele é estável quimicamente, atóxico e é de custo relativamente baixo. Além disso, apresenta comprimento de

onda de absorção (λ) em 365 nm, o que o torna atrativo para diversas aplicações como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas (SANTOS et al., 2002). Por outro lado, ele também é um material fotoestável. Esse fato tem atraído grande interesse nos últimos anos no uso de TiO_2 na oxidação catalítica, em função do seu potencial de aplicação no tratamento de águas poluídas.

O TiO_2 favorece, por oxidação direta e indireta, mecanismos de mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente. A rigor, tem-se que o TiO_2 quando em contato íntimo com poluentes em solução aquosa, é capaz de transformá-los em substâncias menos tóxicas via reações redox (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000).

Além disso, o dióxido de titânio é um material amigável ambientalmente. A titânia é colocada nessa categoria por ser um material abundante na natureza e os produtos das reações dos compostos orgânicos dissociados resultarem apenas em dióxido de carbono e água (MILLS e LEE, 2003).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar o comportamento fotocatalítico e hidrofílico de vidrados de TiO_2 , depositados sobre placas cerâmicas de revestimento para fachadas de edifícios.

Os objetivos específicos são:

- Dominar o processo de obtenção de vidrados de TiO_2 sobre placas cerâmicas;
- Determinar um vidrado adequado para obtenção da atividade fotocatalítica;
- Apresentar alternativas de novos produtos ao setor cerâmico, agregando funcionalidade aos revestimentos cerâmicos convencionais.

1.2 JUSTIFICATIVA

A fotocatalise é uma técnica moderna que vem sendo desenvolvida para a criação de superfícies autolimpantes, pela simples incidência da radiação ultravioleta. Os semicondutores fotocatalíticos são uma alternativa de baixo custo e não tóxica para a destruição de

compostos orgânicos indesejáveis por oxidação. Além disso, as partículas de semicondutores podem ser imobilizadas em uma fina camada sobre qualquer tipo de superfície e podem manter sua atividade depois de repetidos ciclos catalíticos (CRISAN et al., 2008). Dentre os vários semicondutores disponíveis, tais como os de óxidos metálicos (por exemplo, TiO_2 , ZnO ou CeO_2) e sulfetos metálicos (por exemplo, CdS ou ZnS), o TiO_2 tem se mostrado o mais adequado para a fotocatalise, devido ao seu elevado rendimento quântico (BOCCACCINI et al., 2004).

O dióxido de titânio apresenta duas fases cristalinas cataliticamente ativas, anatásio e rutilo. A forma anatásio é geralmente mais reativa e é prática generalizada para aplicações ambientais, tais como a purificação de água, tratamento de água reciclada e purificação do ar. O dióxido de titânio também é conhecido por suas propriedades como a durabilidade química, estabilidade térmica, alta dureza, aplicações como pigmentos brancos e resistência ao desgaste, sendo um material utilizado para o desenvolvimento de camadas protetoras para cerâmica de revestimento (LIMA e MARPLE, 2008). Na verdade, o dióxido de titânio é usado como um recobrimento autolimpante em superfícies exteriores, uma vez que reduz e decompõe poluentes orgânicos, eliminando a sujeira como graxa e óleo, permitindo assim que os custos de manutenção ou esforços sejam menores (DAOUD, XIN e ZHANG, 2005).

Dessa forma, foi utilizado um pó de TiO_2 e fritas cerâmicas comerciais com o objetivo de desenvolver vidrados ao anatásio para a deposição sobre placas cerâmicas esmaltadas, visando agregar características funcionais a estas, como a função autolimpante.

1.3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO

O escopo desta dissertação foi o desenvolvimento e caracterização de vidrados obtidos a partir de fritas e anatásio comerciais, que foram aplicados sobre placas cerâmicas já esmaltadas submetidas posteriormente a uma terceira queima. Neste trabalho não foram desenvolvidos vidrados ou mesmo catalisadores específicos para fotocatalise.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O Capítulo 1 desta dissertação corresponde a uma breve introdução sobre o trabalho, sua justificativa e limitações, além do objetivo principal e os objetivos específicos. O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica sobre fotocatalise e catalisadores de TiO_2 . O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para a preparação dos vidrados fotocatalíticos, além das técnicas de caracterização das matérias-primas utilizadas e dos vidrados desenvolvidos. O Capítulo 4 apresenta a discussão dos resultados obtidos e, finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho desenvolvido.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados baseiam-se na formação e uso de radicais hidroxila como principal agente oxidante (potencial redox – Tabela 1) para a degradação de poluentes orgânicos. Processos de degradação fotocatalítica na presença de um óxido semiconductor (fotocatalisador) têm ganhado grande importância no tratamento de efluentes, por serem considerados tecnologias limpas, podendo em muitas situações garantir a total mineralização dos poluentes, tais como fenóis, clorofenóis, pesticidas e corantes, sem o problema de gerar resíduos após o processo (SILVA, WANG e FARIA, 2006).

Tabela 1 - Potencial redox de algumas espécies.

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001.

Os processos oxidativos avançados permitem a remoção de impurezas orgânicas poluentes resistentes, por conversão destas em produtos finais inorgânicos (CO_2 e H_2O , dentre outros). Além de promover a degradação/mineralização de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, os processos oxidativos são uma tecnologia promissora para a eliminação de microorganismos em muitas aplicações, principalmente em materiais autolimpantes e autoesterilizantes.

Das formas de produção de radicais hidroxila (OH^\bullet) que têm sido estudadas, destacam-se o uso de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta e os processos fotocatalíticos.

A fotodegradação de compostos pode-se dividir em dois tipos:

- 1) Direta ou fotólise – quando o composto absorve um fóton de luz, originando uma molécula excitada;
- 2) Indireta ou fotocatalise – quando a reação é iniciada pela absorção de um fóton de luz por outra espécie catalítica (fotocatalisador) (TANG, 2003).

A fotocatalise, por sua vez, pode ser de dois tipos: homogênea e heterogênea. Na fotocatalise homogênea, a solução aquosa e o fotocatalisador encontram-se na mesma fase, geralmente em solução. Na heterogênea, a solução aquosa e o fotocatalisador encontram-se em fases distintas, sendo geralmente sistemas líquido-sólido (suspensão de partículas, fotocatalisador fixado num material suporte).

A grande desvantagem da fotocatalise homogênea é o fato de ter que se recorrer a sucessivas filtrações para separar os produtos de reação e o fotocatalisador. No caso da fotocatalise heterogênea, o material fotocatalítico pode ser fixado em um material de suporte, o qual é colocado no meio a tratar, seja este líquido ou gasoso, não sendo assim necessário recorrer à etapa de filtração após o tratamento (LACEY, 2008).

A fotocatalise heterogênea teve início em 1970, no Japão, quando Honda e Fujishima, com o objetivo de criar sistemas para tratamento de água mais eficientes, descobriram que alguns semicondutores são capazes de reduzir a água em hidroxila e oxigênio, quando incididos por radiação ultravioleta (MILLS e LEE, 2002).

Desde então, o interesse pela aplicação da técnica a outros materiais tem crescido em todo o mundo, principalmente por conta do potencial de tornar as superfícies autolimpantes e por possibilitar a transformação de partículas poluentes em compostos menos agressivos.

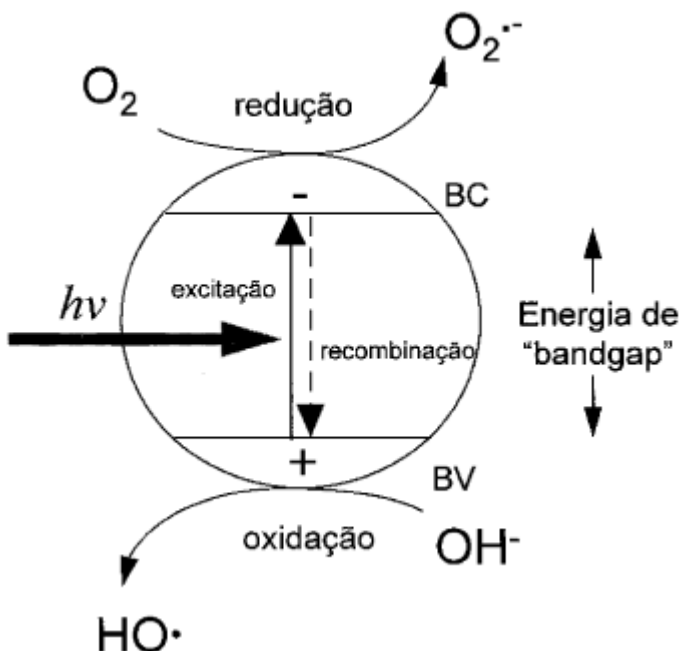
Esta técnica tem como princípio básico a ativação de um fotocatalisador pela absorção de luz solar ou artificial. O uso de fotocatalisadores é necessário, pois sem eles as fotorreações usando apenas a iluminação, apesar de termodinamicamente favoráveis, são muito lentas (CHATTERJEE e DASGUPTA, 2005). Um fotocatalisador pode ser definido como uma substância que é ativada pela absorção de fótons, quando um feixe de irradiação incide sobre a mesma, dando-lhe capacidade de aumentar a velocidade da reação sem ser consumido.

Os materiais semicondutores têm sido muito utilizados como fotocatalisadores na fotocatalise heterogênea, sendo exemplos: TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , ZnS e SnO_2 . Estes materiais em temperatura ambiente

apresentam uma banda de valência completamente preenchida, separada de uma banda de condução vazia, por uma zona de espaçamento entre bandas relativamente estreita (*gap*), geralmente menor que 2 eV. Os exemplos mais conhecidos são o silício (Si) e o germânio (Ge), que possuem energia de espaçamento entre bandas de 1,14 eV e 0,67 eV, respectivamente (EISBERG e RESNICK, 1974; CALLISTER, 2002).

Para que o processo de fotocatalíse seja iniciado, é necessário que um fóton com energia igual ou superior ao *bandgap* do fotocatalisador atinja a superfície do mesmo. A absorção deste fóton provoca a excitação de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência e elétrons livres na banda de condução, como se observa na Figura 1.

Figura 1 - Esquemática do mecanismo de fotocatalíse.

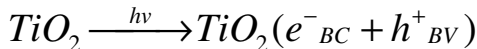


Fonte: PURNAMA, 2005

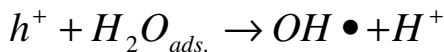
Essas lacunas formadas na banda de valência apresentam potenciais bastante positivos que variam entre 2 e 3,5 V, dependendo do semicondutor e do pH do meio. Esse potencial é suficientemente

positivo para gerar radicais (OH^\bullet) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico, como se pode ver pelas Equações 1 a 3:

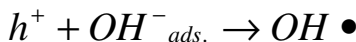
Equação 1



Equação 2

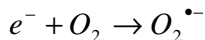


Equação 3

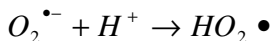


Outros estudos mostram que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente pelo radical hidroxila, mas também por outras espécies radiculares derivadas do oxigênio ($\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet) formadas pela captura de elétrons foto gerados (Equações 4 e 5).

Equação 4

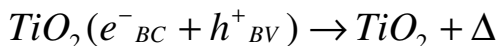


Equação 5



A atividade fotocatalítica do material depende diretamente da sua área superficial específica, da microestrutura e do poder de excitação eletrônica do semicondutor. A estrutura eletrônica do semicondutor deverá otimizar a separação das cargas de forma a inibir, o máximo possível, a recombinação dos pares elétron-lacuna. Uma vez que ocorrer a recombinação dos pares elétron-lacuna, a eficiência do processo depende também da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação, o qual resulta na liberação de calor, Δ (Equação 6) (FUJISHIMA, ZHANG e TRYK, 2008):

Equação 6



O dióxido de titânio aproxima-se muito de um material catalítico ideal, por possuir as seguintes características (MILLS et al., 2003):

- Inerte do ponto de vista químico e biológico;
- Muito fotoativo;
- Custo pequeno e fácil de preparar;
- Excelente estabilidade química;
- Excelente poder de reação do par elétron-buraco gerado pelo fóton.

A sua maior desvantagem é o alto valor de *bandgap*, $E_{BG}=3,0$ eV, o que significa que ele só funciona quando exposto aos raios ultravioleta, em vez da luz visível. Entretanto, as vantagens do dióxido de titânio como fotocatalisador superam sua desvantagem principal e por isso ele continua a ser o mais utilizado.

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). Estas formas de TiO_2 podem ser minerais naturais ou podem ser preparadas sinteticamente. No entanto, somente as fases anatásio e rutilo são produzidas comercialmente. O anatásio e a bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para rutilo (fase estável).

A transformação de fase anatásio-rutilo ocorre normalmente entre 700 e 1000 °C. A temperatura de transformação depende de diversos fatores, em particular do tamanho das partículas e da quantidade de impurezas presentes. A densidade do anatásio é menor do que a do rutilo; esta diferença influencia em certas propriedades físicas, como mostrado na Tabela 2 (SMYTH, 1995).

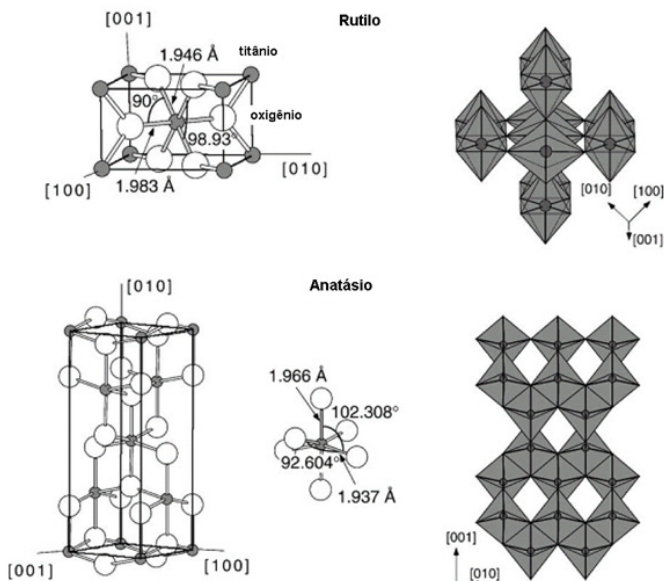
Tabela 2 - Propriedades das fases alotrópicas do titânio.

	ρ (g.cm ⁻³)	<i>Bandgap</i> (eV)	Absorbância (nm)	Índice de refração	Sistema cristalino
Anatásio	3,89	3,2	388	2,5	Tetragonal
Rutilo	4,26	3,0	413	2,7	Tetragonal

Fonte: SMYTH, 1995.

A Figura 2 mostra a célula unitária e a estrutura cristalina do rutilo e do anatásio.

Figura 2 - Representações das estruturas cristalinas do TiO_2 nas formas alotrópicas de rutilo e anatásio.



Fonte: CARP, HUISMAN e RELLER, 2004.

Como podem ser observadas na Figura 2, as células unitárias do rutilo e do anatásio estão descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções das ligações Ti-O nos octaedros e pelas disposições espaciais dos mesmos (CARP et al., 2004). Na fase rutilo, cada octaedro está rodeado por outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que na fase anatásio cada octaedro está rodeado com oito octaedros vizinhos.

A menor eficiência fotocatalítica do rutilo deve-se essencialmente ao fato de ele ser obtido a temperaturas superiores ao do anatásio, o que promove o crescimento dos cristais. Assim, a sua área superficial específica é inferior, conduzindo a uma menor reatividade; logo, uma menor fotoatividade (KLEIN, 1988).

A Tabela 3 mostra que não há formação de rutilo até a temperatura de 800 °C, embora a área superficial específica das

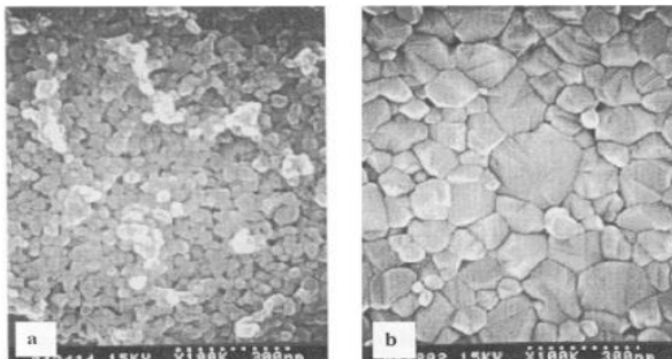
nanopartículas de titânia diminua com o aumento da temperatura. A Figura 3 representa duas micrografias obtidas por MEV, onde é possível observar essa diminuição. O incremento de 50 °C implicou em um aumento do tamanho médio de cristal de 30 para 90 nm.

Tabela 3 - Fases alotrópicas da titânia com alteração da temperatura.

	Temperatura de densificação (°C)	Tamanho de cristal (nm)	Área superficial (m ² /g)	Fase (%)
TiO₂ puro	700	-	20	100 (anatásio)
TiO₂ puro	750	30	9	100 (anatásio)
TiO₂ puro	800	90	1	> 95 (anatásio)

Fonte: KLEIN, 1988.

Figura 3 - TiO₂ sinterizado durante 8 h a temperaturas de: a) 750 °C, b) 800 °C.



Fonte: KLEIN, 1988.

A taxa de recombinação do par elétron/lacuna é muito maior no rutilo do que no anatásio. Este comportamento origina perda de fotoatividade, devido à redução de grupos hidroxila na superfície, o que causa uma diminuição da concentração de lacunas (KLEIN, 1988).

O anatásio apresenta melhor comportamento fotocatalítico, porém apresenta algumas limitações em suas aplicações. A transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução só ocorre quando exposto à radiação ultravioleta. Como a radiação solar contém apenas 5% de radiação UV, a fotoativação é reduzida. Uma solução para

contornar esta limitação passa pela dopagem com elementos metálicos, de modo a aumentar a banda de absorção para comprimentos de onda maiores, proporcionando assim uma maior atividade fotocatalítica (MOURÃO e MENDONÇA, 2008).

2.2.2 Filmes de TiO_2

As superfícies de anatásio e rutilo podem desempenhar funções como: degradação de poluentes do ar e da água, função bactericida, função autolimpante, atuando inclusive em tratamento de câncer e em células de combustível (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000; SEABRA, PIRES e LABRINCHA, 2011).

A capacidade de um material acelerar reações com o auxílio de fótons é denominada fotocatalise. O dióxido de titânio quando irradiado com luz ultravioleta é capaz disto. A degradação fotocatalítica de poluentes da água em superfícies de TiO_2 tem sido um campo ativo de pesquisa nas últimas décadas. Na maioria desses trabalhos, o TiO_2 é usado na forma particulada disperso em solução (SAKTHIVEL et al., 2006). No entanto, para aplicações práticas, uma forma mais adequada de utilizar o fotocatalisador é na forma de um filme ou de uma camada fortemente ligada a um suporte sólido.

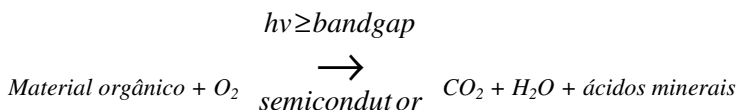
A principal desvantagem é a diminuição da área superficial específica e, portanto, de sua atividade fotocatalítica. Porém, a etapa de separação final para recuperar o pó é evitada, tornando o processo mais fácil e menos caro, levando a uma ampla gama de aplicações. A imobilização do TiO_2 em muitos suportes como vidro, anéis de Raschig, polietileno, alumina, aço inoxidável, quartzo e revestimentos cerâmicos têm sido relatados (SEABRA, PIRES e LABRINCHA, 2011). As pesquisas aplicadas envolvem o excelente poder de oxirredução fotocatalítica do TiO_2 , que possibilita a quebra de moléculas orgânicas, sem afetar o ser humano e o meio ambiente (SAKAI et al., 2003).

No início de 2001, a maior empresa na fabricação de vidro, a Pilkington, começou a produzir um vidro plano (vidro flotado) revestido com uma camada de dióxido de titânio, chamado Pilkington ActivTM. Neste processo, um filme de titânia é formado por deposição química de vapor em pressão atmosférica (APCVD) na linha de produção sobre o vidro plano comum. Na preparação deste vidro é formada uma camada de barreira de cátions de aproximadamente 30 nm de óxido de silício, que visa prevenir a migração de íons metálicos alcalinos do vidro para a camada de dióxido de titânio, devido às altas temperaturas utilizadas (tipicamente 615 °C).

O filme de titânia é formado em atmosfera de nitrogênio, utilizando tetracloreto de titânio a 50 °C como fonte de titânio, e etilacetato a 35 °C como fonte de oxigênio. Um filme de TiO₂ é formado sobre o vidro aquecido com uma espessura de 15 nm (MILLS et al., 2003). Esse filme é fino, robusto, transparente e capaz de realizar a fotocatalise de compostos orgânicos.

A quebra de compostos orgânicos pode ser representada de modo geral pela Equação 7:

Equação 7



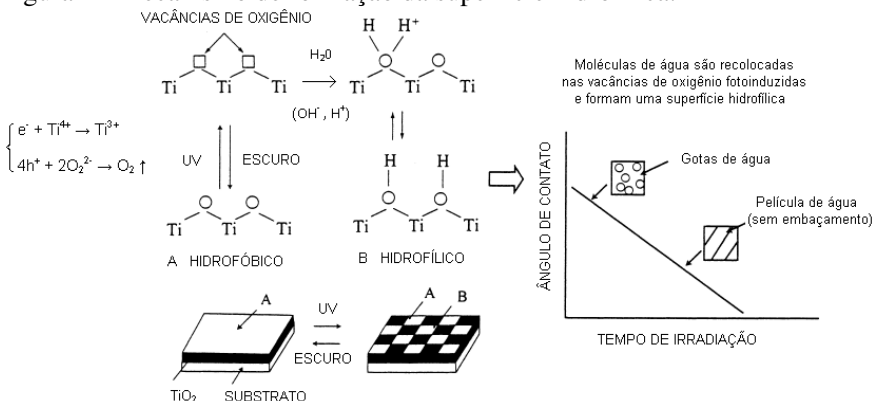
2.2.3 Super-hidrofilicidade nos filmes de TiO₂

As superfícies recobertas com TiO₂ apresentam dois fenômenos distintos quando irradiadas com luz: o primeiro é a fotocatalise, que leva à quebra de compostos orgânicos, e o segundo envolve a alta molhabilidade. A superfície torna-se hidrofílica, ou seja, apresenta afinidade com a água. A água espalha-se igualmente por toda a superfície, formando uma película contínua em vez de formar as usuais gotículas (MILLS et al., 2003). Esta característica pode ser denominada super-hidrofilicidade.

A molhabilidade pode ser medida pelo ângulo de contato. Quanto menor o ângulo que uma gota de água forma com a superfície, mais ela molha. Assim, superfícies que formam ângulo com valor próximo a zero apresentam boa molhabilidade.

A super-hidrofilicidade é uma propriedade distinta da fotocatalise, na qual o dióxido de titânio quando irradiado com luz, tem a capacidade de formar uma superfície com alta energia livre, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo de formação da superfície hidrofílica.



Fonte: FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000.

Os elétrons tendem a reduzir os cátions Ti^{4+} da superfície do filme para o estado Ti^{3+} e as lacunas oxidam os ânions de O^{2-} . Nesse processo, átomos de oxigênio são ejetados da rede, criando vacâncias de oxigênio. Moléculas de água podem ocupar essas vacâncias de oxigênio, produzindo grupos hidroxilas adsorvidos, que apresentam alta afinidade com a água, tornando a superfície hidrofílica (WATANABE et al., 1999).

Após a iluminação da superfície com luz UV, ela torna-se parcialmente modificada, com algumas porções do filme hidrofílicas (região B da figura) e outras não (região A da figura).

2.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO_2 EM PLACAS CERÂMICAS

A grande maioria das investigações na área de degradação fotocatalítica de poluentes tem empregado uma suspensão de partículas semicondutoras. No entanto, do ponto de vista prático, o uso do catalisador em suspensão pode constituir uma limitação devido a problemas de filtração, ligados ao pequeno tamanho de partículas do catalisador, que deve ser removido do fluxo tratado. Em geral, esses processos são caros em termos de tempo, reagentes e mão de obra (REGO et al., 2009).

Uma das alternativas para contornar essa dificuldade é a utilização do fotocatalisador sob a forma imobilizada. Diferentes tipos de materiais têm sido utilizados como suporte para esta finalidade e diversas técnicas como deposição eletroforética, *sol-gel*, pulverização

térmica, pulverização catódica (*magnetron sputtering*), deposição por giro (*spin coating*) e deposição por imersão (*dip-coating*) são empregadas para imobilizar o fotocatalisador.

Para a realização deste trabalho, vidrados de dióxido de titânio foram depositados por pulverização de suspensão. Essa técnica é muito utilizada para a aplicação de vidrados cerâmicos, pois as camadas depositadas apresentam uma boa homogeneidade e aderência, aliadas a um aspecto agradável. O baixo custo do equipamento de pulverização e seu fácil manuseamento são características determinantes para escolha desta técnica.

A pulverização, também designada por aerografia, é uma técnica de deposição que utiliza um instrumento designado aerógrafo. Esta técnica envolve a criação de uma aspersão contendo uma substância líquida de revestimento (tinta e verniz, dentre outros) que é depositada sobre uma superfície. Este método é muito antigo, tendo surgido na pré-história; para decorar as paredes das cavernas os homens sopravam pigmentos através de tubos feitos de ossos de animais. O aerógrafo moderno foi inventado em 1878 pelo americano Abner Peeler. Três anos mais tarde, Peeler vendeu os direitos da sua invenção para a Liberty Walkup. Os primeiros aerógrafos comerciais surgiram em 1883 produzidos pela Rockford Air Brush Company, fundada pela Walkup (MARTIN e MILLER, 1994).

Existem vários tipos de aerógrafos de diferentes marcas, mas todos com o mesmo funcionamento básico, em que é necessária uma fonte de alimentação de ar. A tinta é colocada num recipiente próprio ligado ao aerógrafo, que pode ser fixo ou móvel e localizar-se lateralmente, na parte superior ou inferior da pistola. A localização do reservatório tem implicações no tipo de alimentação. Caso se situe na parte superior, a alimentação ocorre por gravidade, caso se situe na parte inferior a alimentação ocorre por sucção.

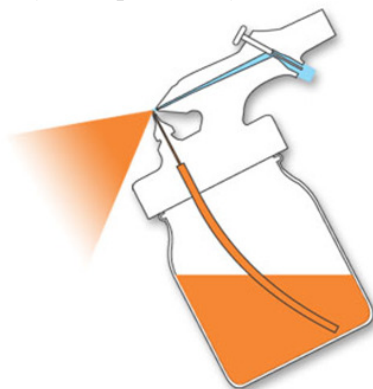
Os aerógrafos podem ser classificados como de mistura interna e externa. No primeiro caso, ar e tinta misturam-se dentro do aerógrafo. São indicados para trabalhos mais finos, delicados e de maior qualidade. Nos dispositivos de mistura externa, ar e tinta misturam-se no seu exterior. Este tipo de mistura produz um padrão de jato de tinta mais largo que o dispositivo anterior, o que implica em uma camada depositada menos espessa. É ideal para pulverizar grandes áreas e fundos.

Estes instrumentos podem dividir-se ainda em pistolas de ação simples e de ação dupla. Nos dispositivos de ação simples não é possível ajustar os níveis de tinta e ar simultaneamente, mantendo sempre

constante o fluxo. Já nos dispositivos de ação dupla pode-se controlar independentemente o ar e a tinta; o controle dessas duas variáveis permite uma maior precisão do volume a pulverizar, conseguindo-se traços com diferentes espessuras durante o mesmo movimento de pulverização (MARTIN e MILLER, 1994).

Para a realização deste trabalho, foi utilizado um aerógrafo de ação simples e sucção, como se pode observar na Figura 5.

Figura 5 - Aerógrafo de ação simples e sucção.



Fonte: MARTIN e MILLER, 1994.

Além das características técnicas dos diferentes tipos de aerógrafos que influenciam o acabamento da superfície pulverizada, algumas características da suspensão, em particular a viscosidade e a densidade, têm um papel preponderante na qualidade da pulverização. Assim essas variáveis devem ser ajustadas de modo a obter uma camada com a quantidade pretendida e com uma superfície homogênea.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram realizados na empresa Esmalglass, na Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, no Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón de la Plana, Espanha, e Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a realização do trabalho foram utilizadas duas fritas cerâmicas de baixo ponto de amolecimento (TECNO, SMT), além de um pó comercial de TiO_2 (Tronox, Alemanha), por ser um material de baixo custo. As fritas cerâmicas foram caracterizadas quimicamente (FRX) e termicamente (dilatometria óptica, 40 °C/min, ao ar). Caracterizou-se o pó de TiO_2 através de sua composição química (FRX), estrutura cristalina (DRX) e distribuição de tamanhos de partículas (difração a laser).

3.2 OBTENÇÃO DAS PLACAS COM VIDRADOS DE TiO_2

O método de deposição utilizado foi a pulverização. Foram desenvolvidos vidrados com a adição de 3% de TiO_2 , 7% de frita, 10% de dispersante (poliacrilato de amônia) e 80% de água deionizada (% em massa), sendo as formulações moídas em moinho excêntrico de laboratório (jarro e elementos moedores de alumina) durante 30 min.

As suspensões foram aplicadas por um aerógrafo de ação simples e sucção, em placas cerâmicas da tipologia grés (branco brilhante) 10 cm x 10 cm, já com a camada vidrada. A quantidade de material depositado (gramagem) foi determinada por meio da pesagem das peças antes da aplicação da suspensão e após sua secagem no ambiente, obtendo-se filmes de 100 g/m².

Após a pulverização, as placas foram secas durante 1 h em estufa (80 °C) e posteriormente foram submetidas a um tratamento térmico entre 850 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C/min, patamar na máxima temperatura de 10 min e resfriamento no forno.

As placas com vidrados de TiO_2 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), hidrofiliidade dos filmes depositados pela medição do ângulo de contato da água sobre a superfície das placas, em função do tempo de

irradiação sob luz UV, e atividade fotocatalítica por meio de espectroscopia UV-vis.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A determinação da composição química do TiO_2 comercial e das fritas cerâmicas foi realizada por meio da espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando-se um equipamento Panalytical série Axios.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

O equipamento utilizado para a análise foi um difratômetro Philips PW 1710. As condições de análise foram: radiação incidente $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), aceleração de 40 kV e 30 mA, varredura 2θ de 5 a 55° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 6 s. Para quantificar as fases cristalinas foi utilizado o método Rietveld.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica das placas com vidrados de TiO_2 foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento Philips XL 30 e as amostras foram preparadas com a deposição de uma fina camada de ouro.

3.3.4 Espectroscopia UV-vis

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu modelo UV 1800) com resolução de 1 nm e leitura entre 190 e 1100 nm.

3.3.5 Difração a laser

A distribuição de tamanhos de partículas do pó comercial de TiO_2 (Tronox, Alemanha) foi realizada utilizando-se um analisador de tamanhos de partículas (CILAS modelo 1064) com intervalo de leitura entre 40 nm e 500 μm e amostras dispersas em água.

3.4 CARÁTER HIDROFÍLICO

A hidrofiliidade dos filmes depositados foi determinada pela medida do ângulo de contato da água sobre a superfície das placas em função do tempo de irradiação sob a incidência de luz UV. Sabe-se que se uma superfície é hidrofílica e esta hidrofiliidade é ativada por radiação UV, o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície do filme se reduz e este efeito é tanto maior quanto maior o tempo de exposição à radiação UV. Ângulos de contato inferiores a 10° para a água indicam o efeito da super-hidrofiliidade, resultando no efeito da limpabilidade das placas cerâmicas.

Quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade e melhor a hidrofiliidade do filme. Esta característica está interligada com a propriedade autolimpante. Para ângulos elevados, o filme desenvolve caráter hidrofóbico, repelindo as gotículas de água, evitando a formação de uma película contínua de água.

Para verificação do fenômeno de hidrofiliidade, as amostras foram dispostas na câmara de irradiação durante intervalo de tempo de 60 min sob a incidência de irradiação UV antes da medição do ângulo de contato. Uma gota de água destilada de 5 µL foi formada sobre a superfície e, após 30 s, uma foto foi tirada. Foram realizadas cinco medidas do ângulo para cada amostra.

A determinação do ângulo de contato, após irradiação com luz UV, foi conduzida no Instituto de Tecnología Cerámica localizado na Universitat Jaume I (ITC, Castellón de la Plana, Espanha), por meio de um goniômetro (Ramé-Hart modelo 190) para obtenção de imagens e medição do ângulo de contato.

3.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Existe na literatura uma variedade de ensaios para determinar a eficiência da fotocatalise dos filmes de TiO₂. São ensaios que utilizam recobrimentos orgânicos sobre as superfícies ou compostos em meios líquidos ou gasosos, que devem ter sua degradação apurada de alguma forma. Para a realização do ensaio, foi elaborada uma câmara UV, na qual as amostras, com filme para cima, foram colocadas a uma distância de 20 cm de duas lâmpadas Philips, que emitem luz ultravioleta a uma intensidade de 20 W/m².

A atividade fotocatalítica foi quantificada pela variação da concentração de uma solução aquosa de azul de metileno (3% em volume) sob irradiação UV de acordo com a norma ISO 10678 (2010)

modificada, em contato com placas com filme de TiO_2 e com placas não revestidas, para determinar a influência da fotólise na diminuição da concentração do composto. A área total das peças em contato com a solução corada foi de 10 cm^2 .

Inicialmente, as amostras foram mantidas por 30 min na escuridão para permitir a adsorção do corante sobre a superfície. Logo após, realizou-se a exposição à radiação UV e em diferentes tempos de reação (até 11 h), alíquotas de 6 mL foram retiradas para determinar a concentração da solução de azul de metileno por meio de espectroscopia UV-vis, usando água destilada como referência, em um comprimento de onda de 665 nm, correspondente ao pico de absorção máxima do composto. Uma vez determinada a concentração, a amostra era devolvida à solução.

As medidas realizaram-se em temperatura ambiente, não havendo variações consideráveis da mesma.

3.6 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL POR MODELAGEM DE MISTURAS

As propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes e não pela sua quantidade total. As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas deve sempre totalizar 100%. Para uma mistura de q componentes, resulta (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995):

Equação 8

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente em uma escala em que 100% corresponde a um.

Para otimizar as propriedades de uma mistura alterando a sua formulação, as novas formulações devem continuar obedecendo à mesma equação.

Para misturas de dois componentes, em termos gerais, as etapas de uma investigação das propriedades de uma mistura são idênticas às utilizadas para sistemas com variáveis independentes (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995). A etapa inicial é a postulação de um ou

mais modelos para descrever as propriedades de interesse em função da composição da mistura. Em seguida, faz-se um planejamento experimental, especificando as composições das misturas a serem estudadas. Esse planejamento tem como objetivo determinar os parâmetros do modelo testado com o mínimo de erro. Finalmente, o ajuste do modelo aos resultados experimentais é avaliado e comparado aos resultados de modelagens alternativas. As duas primeiras etapas são fortemente relacionadas entre si. A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para a obtenção de estimativas dos seus parâmetros.

O modelo mais simples para uma mistura de dois componentes é o modelo aditivo ou linear:

Equação 9

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon_i$$

onde y_i representa o valor experimental de uma propriedade de interesse, β_0 , β_1 e β_2 são os parâmetros do modelo e ε_i representa o erro aleatório associado à determinação do valor de y_i . Ajustando o modelo à observações feitas com essa finalidade, obtém-se a expressão:

Equação 10

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

Que permite estimar a resposta média (i.e., o valor médio da propriedade de interesse, que é uma variável aleatória) em um dado ponto em função da composição da mistura.

A Equação 10 poderia ser usada para eliminar x_1 ou x_2 da expressão do modelo. Como a soma $x_1 + x_2$ é sempre igual a um, pode ser introduzida como coeficiente de b_0 na Equação 11 sem alterar a igualdade:

Equação 11

$$\hat{y} = b_0(x_1 + x_2) + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

e rearranjando:

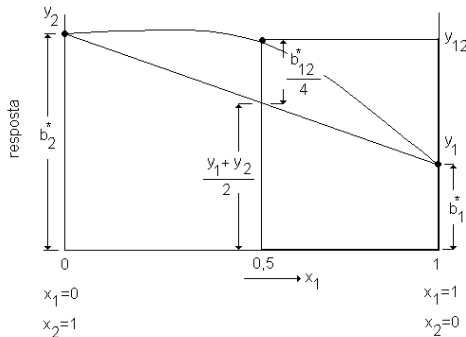
Equação 12

$$\hat{y} = (b_0 + b_1)x_1 + (b_0 + b_2)x_2 = b_1^* x_1 + b_2^* x_2$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i$. Com esse artifício, o modelo passa a ter apenas dois coeficientes a serem determinados, b_1^* e b_2^* , em vez dos três que aparecem na equação original. Para determiná-los, bastam dois ensaios distintos.

Quando $x_1 = 1$ e $x_2 = 0$, a Equação 12 reduz-se a $\hat{y} = b_1^* = y_1$, onde y_1 é a resposta observada para o componente 1 puro. Da mesma forma, quando $x_1 = 0$ e $x_2 = 1$, tem-se $\hat{y} = b_2^* = y_2$. Quer dizer, os dois coeficientes do modelo aditivo são idênticos às respostas dos respectivos componentes puros. Caso o modelo seja válido, é possível prever as propriedades de uma mistura qualquer sem ter de preparar nenhuma mistura. Essa situação é representada geometricamente pela Figura 6. A superfície de resposta, que nesse caso é unidimensional, é simplesmente a reta unindo os valores y_1 e y_2 . De acordo com esse modelo, a resposta para uma mistura qualquer deve ser a média ponderada das respostas observadas para os componentes puros, tendo como pesos as respectivas proporções presentes nas misturas.

Figura 6 - Modelo para uma mistura de dois componentes.



Fonte: BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995.

Na Figura 6, a reta tracejada representa um modelo linear para uma mistura de dois componentes, $\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2$. Os coeficientes b_1^* e b_2^* são os valores das respostas para os componentes 1 e 2 puros. O modelo quadrático é representado pela curva. Além de incluir os termos do modelo linear, possui um termo que descreve a interação dos dois componentes, $b_{12}^* x_1 x_2$.

A precisão do modelo pode ser melhorada, fazendo-se repetições dos ensaios com os componentes puros. Neste caso, $b_1^* = \bar{y}_1$ e $b_2^* = \bar{y}_2$, onde \bar{y}_1 e \bar{y}_2 são as médias das respostas repetidas para os componentes puros 1 e 2. Os erros padrão nos valores de b_1^* e b_2^* , Δb_1^* e Δb_2^* , podem ser determinados por:

Equação 13

$$\Delta b_i^* = \frac{s}{\sqrt{n_i}}, i=1, 2, \dots$$

onde s é uma estimativa conjunta do erro padrão de uma resposta, obtida a partir das observações repetidas, n_i é o número de observações, usado para calcular o valor médio \bar{y}_i .

Embora os resultados dos componentes puros determinem completamente o modelo linear, faz-se necessário experimentos com misturas binárias para verificar se o modelo é mesmo adequado. Se os efeitos da composição da mistura nos valores da resposta forem mais complicados, o modelo linear não será suficiente e um modelo mais sofisticado deverá ser utilizado.

A mais simples extensão do modelo linear é o modelo quadrático, que é definido pela equação:

Equação 14

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

Esta expressão contém seis parâmetros. Quando aplicada a misturas binárias, este número se reduz por causa da soma constante das proporções dos dois componentes. Substituindo as identidades $x_1 + x_2 = 1$, $x_1^2 = x_1(1 - x_2)$ e $x_2^2 = x_2(1 - x_1)$, tem-se:

Equação 15

$$\hat{y} = b_0(x_1 + x_2) + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1(1 - x_2) + b_{22}x_2(1 - x_1) + b_{12}x_1x_2$$

Reunindo os termos em x_1 e x_2 :

Equação 16

$$\hat{y} = (b_0 + b_1 + b_{11})x_1 + (b_0 + b_2 + b_{22})x_2 + (b_{12} - b_{11} - b_{22})x_1x_2$$

e finalmente:

Equação 17

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_{12}^*x_1x_2$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$ para $i=1, 2$, enquanto $b_{12}^* = b_{12} - b_{11}b_{22}$.

Há portanto apenas um coeficiente a mais que no modelo linear. Um planejamento experimental empregando um número mínimo de ensaios pode ser obtido simplesmente acrescentando-se aos dois valores utilizados para determinar o modelo linear uma outra medida feita numa mistura de composição qualquer. O bom senso e a estatística sugerem que uma mistura contendo partes iguais dos dois componentes (1:1) seria a mais adequada. O valor da resposta observada para esta mistura, designada por y_{12} , corresponde a $x_1 = x_2 = 1/2$. Substituindo-se na equação anterior, obtém-se:

Equação 18

$$y_{12} = b_1^*\left(\frac{1}{2}\right) + b_2^*\left(\frac{1}{2}\right) + b_{12}^*\left(\frac{1}{4}\right)$$

Neste caso também $b_1^* = y_1$ e $b_2^* = y_2$, i.e., esses coeficientes são os mesmos do modelo linear. Usando-se essas identidades, pode-se obter a expressão do coeficiente que falta, b_{12}^* , em termos das respostas observadas:

Equação 19

$$b_{12}^* = 4y_{12} - 2(y_1 + y_2)$$

Em termos de matrizes, a Equação 20, que define o modelo, torna-se:

Equação 20

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_1 x_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix} \text{ ou } \hat{y} = Xb^*$$

Usando para x_1 e x_2 os valores correspondentes aos componentes puros e à mistura (1:1), tem-se:

Equação 21

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix}$$

Multiplicando-se esta equação pela inversa da matriz X resulta no vetor contendo os valores dos coeficientes:

Equação 22

$$\begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2 & -2 & -4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_{12} \end{bmatrix}$$

A resposta medida para a mistura binária só afeta o termo de interação b_{12}^* . Os outros dois coeficientes são totalmente determinados pelas observações feitas nos componentes puros.

Para obter valores mais precisos dos coeficientes do modelo, pode-se fazer ensaios repetidos e usar as respostas médias observadas. Então $b_i^* = \bar{y}_i$ para $i = 1, 2$ e $b_{12}^* = 4\bar{y}_{12} - 2(\bar{y}_1 + \bar{y}_2)$.

Um modelo quadrático hipotético é representado na Figura 6 por uma curva situada acima da reta correspondente ao modelo linear. A diferença entre os valores previstos pelos dois modelos varia com a composição da mistura. Neste exemplo, o valor previsto pelo modelo quadrático para y_{12} é maior que a previsão do modelo linear, que é a

média das respostas dos componentes puros. Isso significa que o termo b_{12}^* é positivo. Quando isto acontece, os dois componentes da mistura apresentam um efeito sinérgico, ou interação sinérgicamente. Caso contrário, quando b_{12}^* é negativo e as previsões do modelo quadrático são sempre inferiores às do modelo linear. Então, os componentes interagem de modo antagônico.

Obviamente, modelos mais complexos que o quadrático também podem ser construídos para misturas binárias. Modelos de misturas de três ou mais componentes podem ser desenvolvidos de maneira análoga à usada para as misturas binárias (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995).

3.7 ANÁLISE DE VARIÂNCIA

O teste de variância é um estudo estatístico muito usado e consiste em verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Os fatores propostos podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente necessariamente deverá ser contínua.

Esse teste é utilizado por muitos aplicativos estatísticos e planilhas eletrônicas, sendo que a principal aplicação da ANOVA (“análise de variância”) é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes, também chamados tratamentos, como por exemplo, médias históricas de questões de satisfação, empresas que operam simultaneamente com diferentes rendimentos, entre muitas outras aplicações. Existem dois métodos para calcular-se a variância: dentro de grupos (MQG) e a variância das médias (MQR).

Em uma ANOVA, calculam-se esses dois componentes de variância. Se a variância calculada usando a média (MQR) for maior do que a calculada (MQG) usando os dados pertencentes a cada grupo individual, isso pode indicar que existe uma diferença significativa entre os grupos.

A análise de variância baseia-se na decomposição da variação total da variável resposta em partes que podem ser atribuídas aos tratamentos (variância entre) e ao erro experimental (variância dentro) (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995). Essa variação pode ser medida por meio das somas de quadrados definidas para um dos componentes:

Equação 23

$$SQ_{total} = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (iy^2 - C) \quad \text{onde} \quad C = \frac{\left(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J iy^2 \right)^2}{IJ}$$

E a soma de quadrados dos resíduos pode ser obtida por diferença:

Equação 24

$$SQ_{resíduos} = SQ_{total} - SQ_{tratamentos}$$

A $SQ_{trat.}$ também é chamada de Variação Entre, que é a variação existente entre os diferentes tratamentos e a $SQ_{resíduos}$ é chamada de Variação Dentro, que é função das diferenças existentes entre as repetições de um mesmo tratamento (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995). A soma dos quadrados pode ser mostrada em uma tabela, chamada de tabela de análise de variância, como observado na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de Variância.

Causas de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	Fcalculado
Tratamentos	i-1	$SQ_{trat.}$	$QM_{trat.}$	$QM_{trat.}/QM_{res.}$
Resíduos	j(i-1)	$SQ_{res.}$	$QM_{res.}$	-
Total	ij-1	SQ_{total}	-	-

Fonte: BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995.

Assim, para testar a hipótese H_0 , utiliza-se o teste F, lembrando que esse teste é válido se os pressupostos assumidos para os erros dos modelos estiverem satisfeitos. Em que: $QM_{trat.} = SQ_{trat.}/(I-1)$ e $QM_{res.} = SQ_{res.}/(I(J-1))$.

Se $F_{calculado} > F_{tabelado}$, rejeita-se a hipótese de nulidade H_0 , ou seja, existem evidências de diferença significativa entre pelo menos um par de médias de tratamentos, ao nível α de significância escolhido. Caso contrário, não se rejeita a hipótese de nulidade H_0 , ou seja, não há evidências de diferença significativa entre tratamentos, ao nível α de significância escolhido (TRIOLA, 2008).

Outra maneira de avaliar a significância da estatística F é utilizando o valor p . Se o valor $p < \alpha$, rejeita-se a hipótese de nulidade H_0 . Caso contrário, não se rejeita a hipótese de nulidade H_0 , ou seja, não há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos, ao nível α de significância escolhido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização do pó de TiO_2 , fritas cerâmicas comerciais, bem como os resultados obtidos através dos ensaios de DRX, MEV, molhabilidade e atividade fotocatalítica para as placas cerâmicas com os vidrados de TiO_2 .

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A análise química das fritas (FRX) pode ser visualizada na Tabela 5. A frita TECNÓ é um borossilicato com sódio e zinco, cuja perda ao fogo deve-se provavelmente à presença de água, pois fritas ao zinco são hidrofílicas. A frita SMT é composta por sílica e cal, com pequena adição de boro e potássio. O elevado conteúdo de alumina indica ser uma frita de maior ponto de amolecimento.

Tabela 5 - Análise química das fritas (FRX).

Óxido	TECNO	SMT
SiO_2	52,7	63,2
B_2O_3	22,6	6,8
Na_2O	11	2,5
ZnO	4,8	0,1
Al_2O_3	3,8	10,2
TiO_2	2,3	-
K_2O	0,5	4,7
CaO	0,2	10,3
MgO	0,1	1,3
P.F.	1,3	0,5

O comportamento térmico das fritas TECNÓ e SMT, determinado por dilatometria óptica, é mostrado na Tabela 6. Como pode ser visto a frita TECNÓ é mais adequada para a terceira queima do que a frita SMT, devido ao menor ponto de amolecimento e temperatura

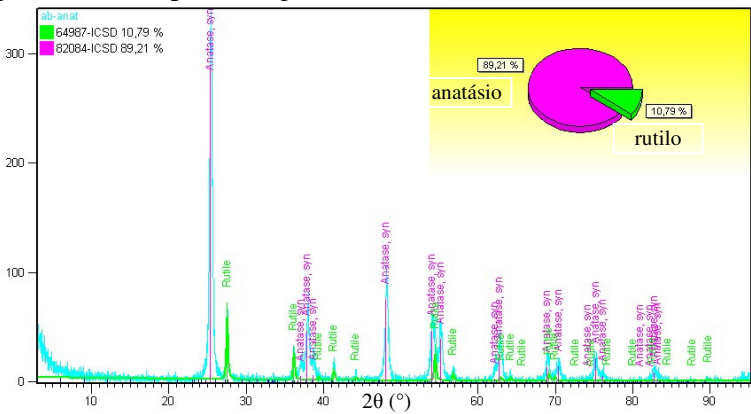
de fusão, resultado de sua composição química. A frita SMT é mais refratária do que a frita TEC, principalmente pelo maior teor de sílica e alumina e menor teor de boro e sódio.

Tabela 6 - Comportamento térmico das fritas TECNO e SMT (dilatometria óptica).

Temperatura (°C)	TECNO	SMT
Sinterização	603	844
Amolecimento	610	865
Esfera	810	1105
Meia-esfera	852	1262
Fusão	892	1315

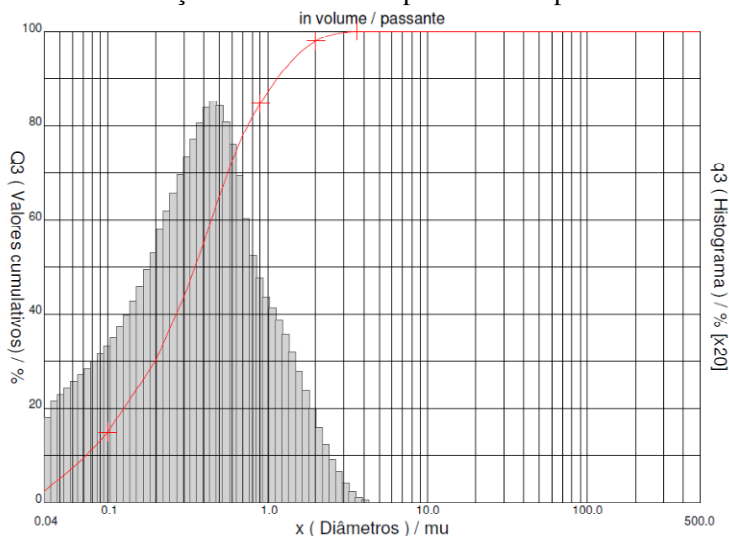
O ensaio de FRX revelou que o pó comercial é constituído por 99% de TiO_2 . De acordo com Sakthivel et al. (2006) e Seabra, Pires e Labrincha (2011), a fase cristalina anatásio tem uma atividade fotocatalítica muito superior à exibida pela fase cristalina rutilo. Assim, a informação fornecida por DRX pode dar uma indicação qualitativa do desempenho do pó neste tipo de ensaio. O difratograma do pó comercial de titânia (Figura 7) mostrou que ele é constituído majoritariamente por anatásio (90%, cálculo com base no método de Rietveld).

Figura 7 - Difratograma do pó comercial de titânia.



A análise de distribuição de tamanhos de partículas mostra que o pó é submicrométrico, com um tamanho médio de 500 nm e 90% da distribuição abaixo de 1 μm . Uma fase de anatásio nanocristalina seria preferível, pois a atividade fotocatalítica também é função do tamanho de partícula. Porém, um pó submicrométrico é mais fácil de ser misturado com as fritas e depositado por pulverização.

Figura 8 - Distribuição de tamanhos de partículas do pó de titânia.



4.2 CARÁTER HIDROFÍLICO

Para determinar o efeito da adição de anatásio sobre as fritas, foi determinada a molhabilidade da água sobre a superfície das placas cerâmicas após terceira queima. A Figura 9 mostra a variação do ângulo de contato dependendo do tipo de vidro utilizado e da temperatura de queima, sem aplicação de radiação UV, ou seja, tratam-se das leituras iniciais.

A Figura 10 mostra a variação do ângulo de contato dependendo do tipo de frit utilizada e temperatura de queima após aplicação de radiação UV. Para ambos os vidrados, o aumento na temperatura de queima promoveu um aumento do ângulo de contato. Com o aumento do tempo de exposição à radiação UV, o vidrado composto por SMT/anatásio apresentou um comportamento super-hidrofílico (ângulo de contato menor que 10°) para baixas temperaturas. O vidrado TECNO/antásio apresentou um comportamento similar, porém com uma redução menor do ângulo de contato.

Figura 9 - Ângulo de contato para a água dependendo do tipo de frit e temperatura de queima sem aplicação de radiação UV: (a) TECNO a 850°C , (b) TECNO a 900°C , (c) TECNO a 950°C , (d) SMT a 850°C , (e) SMT a 900°C , (f) SMT a 950°C .

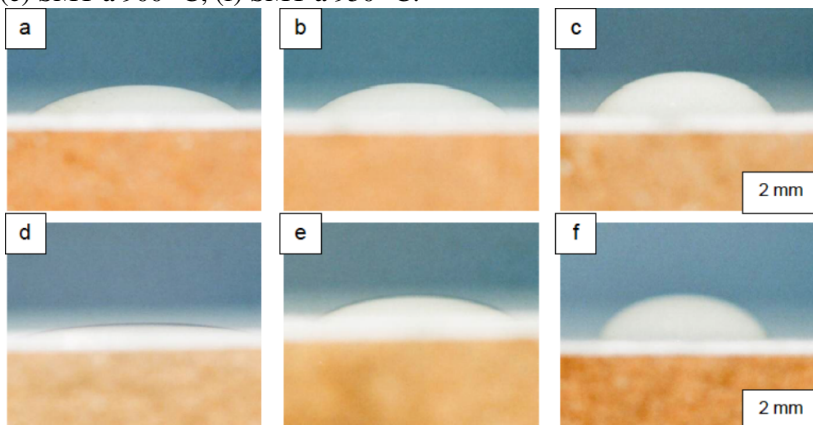
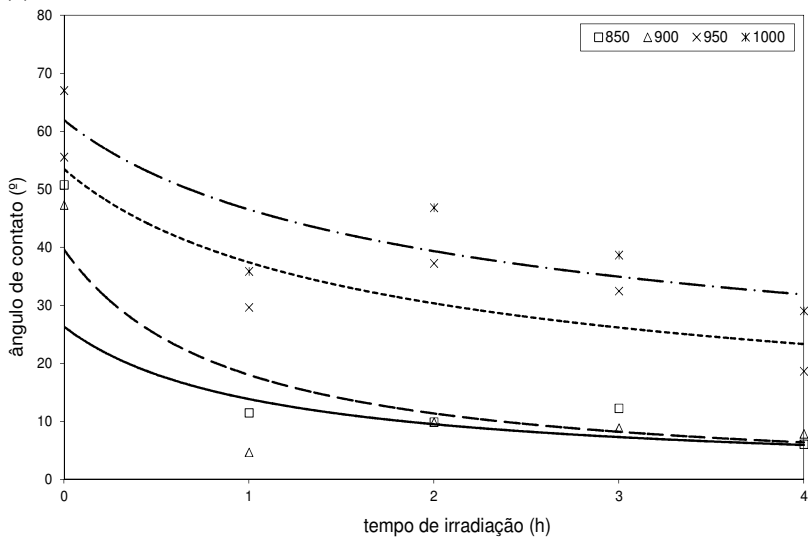
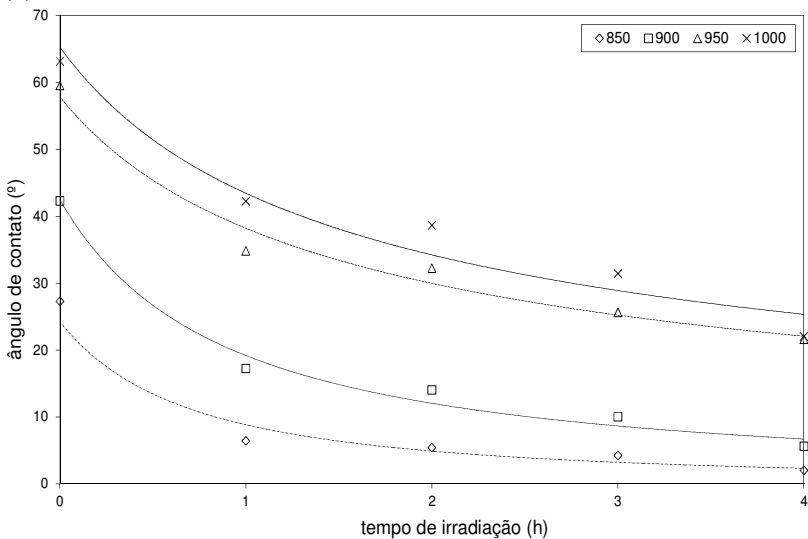


Figura 10 - Ângulo de contato para a água dependendo do tipo de fritas e temperatura de queima após aplicação de radiação UV: (a) TECNO/anatásio, (b) SMT/anatásio.

(a) TECNO/anatásio



(b) SMT/anatásio



Existem duas possibilidades para a diminuição do ângulo de contato da água após longos períodos de aplicação de radiação UV. Primeiro, as amostras estão apresentando o fenômeno da super-hidrofilicidade, na qual o TiO_2 quando fotoirradiado forma uma superfície com alta energia livre e a mistura frita/anatásio obteve êxito. Segundo, a baixas temperaturas, o vidrado não está completamente fundido por toda a superfície e após longos períodos sobre aplicação de radiação UV, a água é absorvida pelos poros do vidrado não fundido.

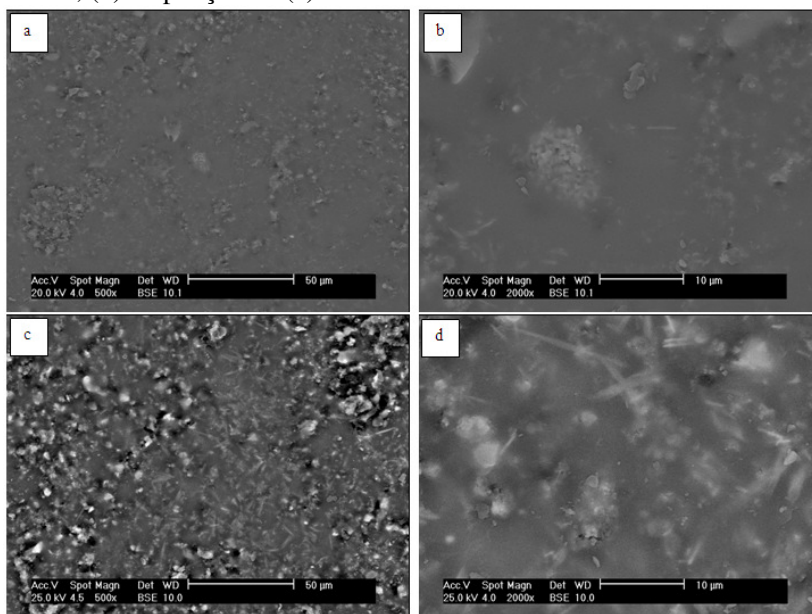
Como a 950 e 1000 °C as amostras apresentaram os maiores valores de ângulo de contato, após exposição prolongada aos raios UV, estas amostras não foram mais estudadas, pois segundo a literatura apresentariam baixa atividade fotocatalítica.

4.3 PLACAS COM VIDRADOS DE TiO_2

A Figura 11 mostra as imagens de MEV da superfície das placas cerâmicas após a aplicação do vidrado de anatásio e terceira queima. A 850 °C (Figura 11 a e 11 b), o vidrado composto pela frita TECNO e anatásio apresentou-se parcialmente estirado, recobrendo toda a superfície da amostra, podendo-se perceber certa rugosidade superficial e partículas de pequenas dimensões na superfície (Figura 11 b).

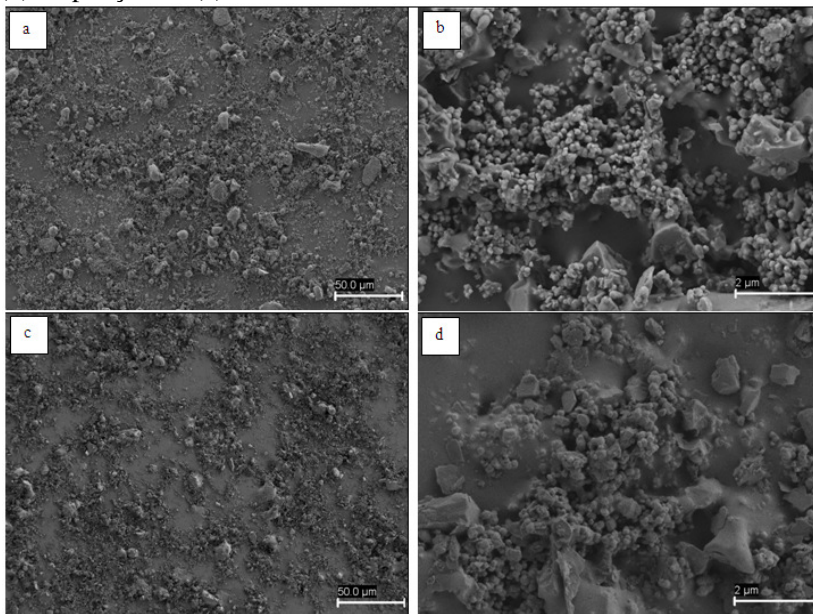
A 900 °C (Figura 11 c e 11 d), percebe-se certa porosidade e presença de cristalização superficial (Figura 11 d), o que aparentemente está causando o aspecto mais rugoso destas amostras. A porosidade está relacionada à evaporação de algum constituinte do vidrado e a cristalização deve-se ao efeito do anatásio ou zinco, destacando-se que o TiO_2 (anatásio) tem um forte efeito como agente de cristalização. Desta forma, a 850 °C há formação de uma camada vítrea com textura adequada.

Figura 11 - MEV da superfície da amostra TECNO/anatásio após terceira queima: (a) vidrado a 850 °C, (b) ampliação de (a), (c) vidrado a 900 °C, (d) ampliação de (c).



Com relação ao vidrado formado pela frita SMT e anatásio (Figura 12), tanto a 850 °C (Figura 12 a e 12 b) como a 900 °C (Figura 12 c e 12 d) não houve formação de uma camada homogênea que recobrisse toda a superfície das placas cerâmicas; o vidrado não amoleceu nem estirou, formando apenas um pó fino sobre as placas que se soltava com facilidade.

Figura 12 - MEV da superfície da amostra SMT/anatásio após terceira queima: (a) vidrado a 850 °C, (b) ampliação de (a), (c) vidrado a 900 °C, (d) ampliação de (c).



Deve ser observado que as amostras queimadas a 950 e 1000 °C não foram analisadas, pois no ensaio de determinação do ângulo de contato as amostras apresentaram baixa hidrofobicidade, o que indicaria baixa atividade fotocatalítica. Além disto, quanto maior a temperatura de queima, maior a conversão de anatásio em rutilo, diminuindo ainda mais a fotoatividade do material.

4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica pode ser expressa como a taxa de degradação de azul de metileno em contato com as peças revestidas com os vidrados, após incidência da radiação UV, durante um período de tempo. A taxa de degradação do azul de metileno é expressa em termos da concentração residual de azul de metileno, como uma função do tempo ou duração necessária para a degradação do composto.

As soluções de corante em contato com as peças revestidas com os vidrados mostram que a cinética de degradação segue com boa aproximação um modelo de Langmuir-Hinshelwood (REGO et al., 2009; SEABRA, PIRES e LABRINCHA, 2011) segundo a Equação 25:

Equação 25

$$r = \frac{kKC}{1 + KC}$$

Nesta equação, k é a constante de velocidade, C é a concentração de corante em solução e K é a constante de equilíbrio de adsorção. Como nestas condições experimentais a concentração inicial de corante é muito baixa, $KC \ll 1$ (na Equação 25) a reação segue um mecanismo de pseudo primeira ordem:

Equação 26

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC = ka'C$$

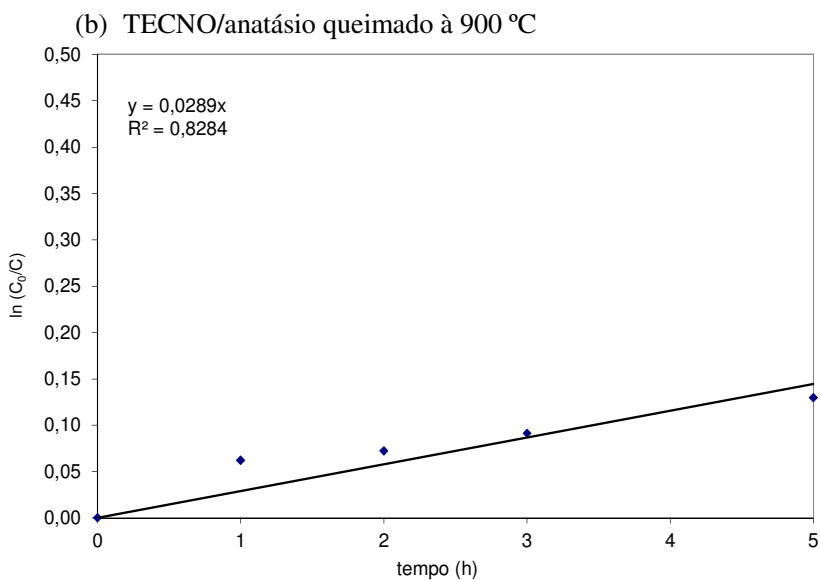
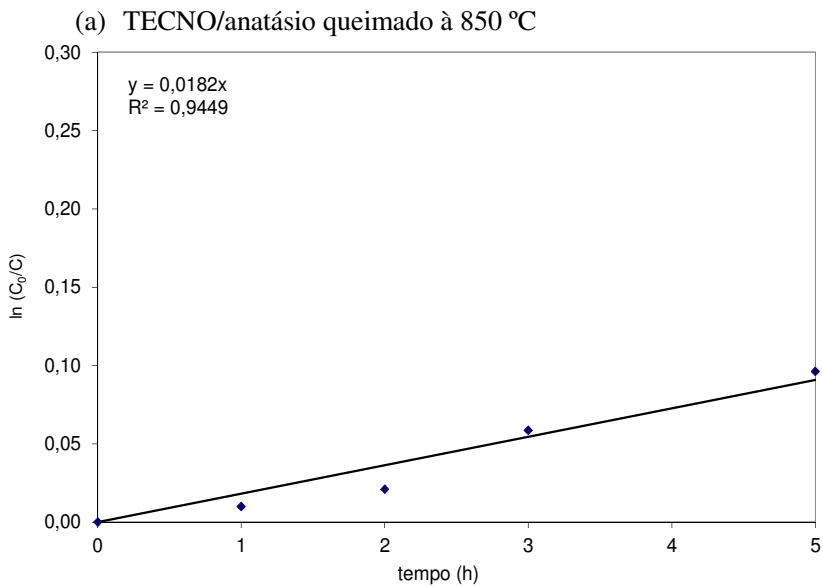
onde ka' é a constante de velocidade. A forma integral $C=f(t)$ da taxa reacional é dada por:

Equação 27

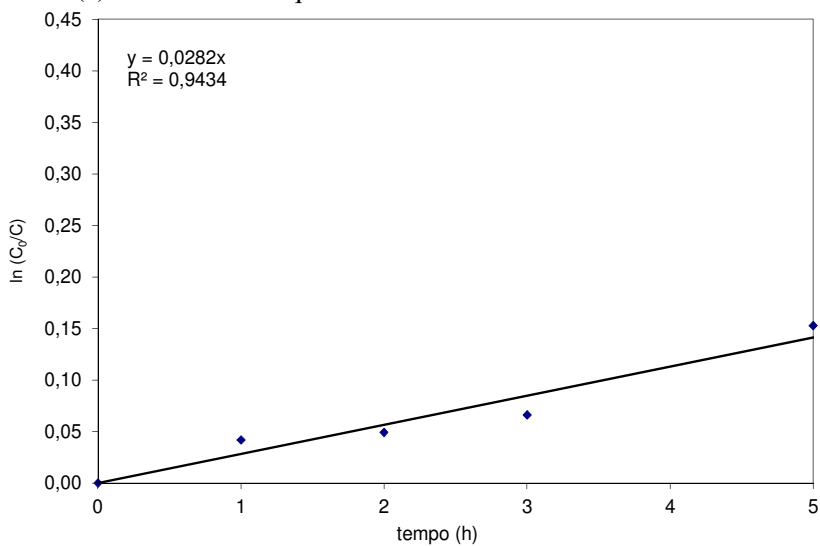
$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = kat$$

A representação do $\ln(C_o/C)$ frente ao tempo dá lugar a uma reta cuja inclinação corresponde à constante de velocidade ka . A Figura 13 mostra a variação do $\ln(C_o/C)$ em função do tempo de incidência da radiação para os vidrados TECNO/anatásio e SMT/anatásio queimados em 850 e 900 °C. Estas amostras foram selecionadas a partir do ensaio de determinação de ângulo de contato, pois foram as amostras que apresentaram o maior caráter hidrofílico após exposição à radiação UV.

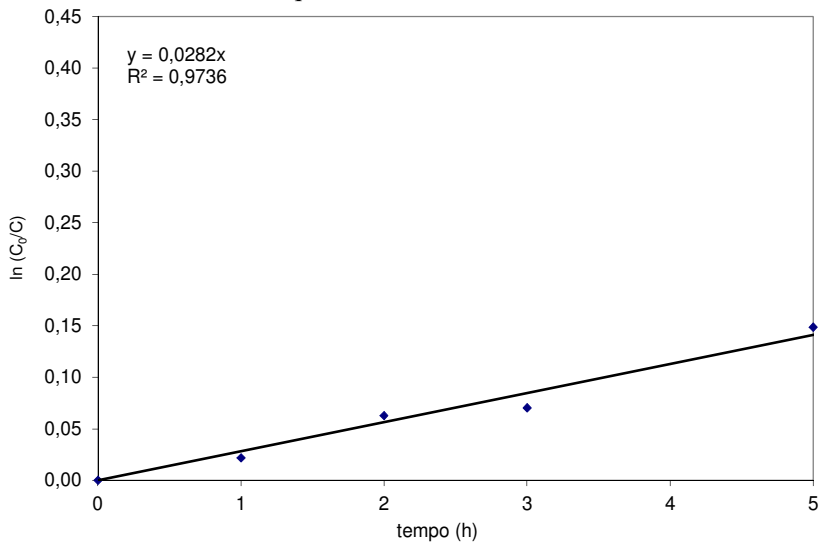
Figura 13 - Representação de $\ln(C_0/C)$ x tempo de irradiação UV para: (a) TECNO/anatásio (850 °C), (b) TECNO/anatásio (900 °C), (c) SMT/anatásio (850 °C) e (d) SMT/anatásio (900 °C).



(c) SMT/anatásio queimado à 850 °C



(d) SMT/anatásio queimado à 900 °C



As constantes de velocidade são muito baixas. A Tabela 7 mostra que nenhum dos vidrados exibe atividade fotocatalítica em comparação com placas não revestidas. Estudos realizados na Universidade de Aveiro (SÃO MARCOS et al., 2008) avaliaram a atividade fotocatalítica de camadas de TiO_2 Kronos depositadas por serigrafia plana em placas cerâmicas e tratadas termicamente a 950 °C. Neste estudo as placas cerâmicas com a camada de titânia foram expostas à luz visível artificial e obtiveram ao final de 480 min de ensaio, valores de 90% de degradação de uma solução de laranja II (20 mg/L) com uma velocidade de reação de $5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Os resultados obtidos neste trabalho foram distintos, houve pouca degradação do azul de metileno depois de 11 h de exposição à luz UV com um comprimento de onda de 365 nm e intensidade de radiação de 20 W/m^2 . Além disso, a taxa de degradação do azul de metileno pode estar associada com o efeito de fotólise durante os experimentos, explicando o pobre ajuste das curvas ($< 0,99$). Para ser considerado um mecanismo de pseudo primeira ordem o ajuste das curvas deve apresentar valores próximos a 0,99.

Tabela 7 - Taxa de degradação (%) e constante de velocidade (h^{-1}) para os vidrados queimados à 850 e 900 °C (após 11 h de exposição à radiação UV).

Amostra	Taxa de degradação (%)	Constante de velocidade (h^{-1})
Placa não revestida	8,3	0,011
TECNO/anatásio (850 °C)	9,0	0,018
TECNO/anatásio (900 °C)	12,0	0,029
SMT/anatásio (850 °C)	14,0	0,028
SMT/anatásio (900 °C)	14,8	0,028

4.5 ANÁLISE DE DRX DA SUPERFÍCIE VIDRADA DAS AMOSTRAS

Uma análise de DRX foi feita sobre a superfície das amostras com fritas TECNO e SMT dopadas com anatásio e queimadas em 850 e 900 °C, para determinar o efeito das fases cristalinas desenvolvidas após a queima sobre a atividade fotocatalítica das amostras. A Figura 14 mostra os espectros de DRX para os vidrados TECNO/anatásio e SMT/anatásio queimados a 850 e 900 °C.

O vidrado TECNO/anatásio (Figura 14 a) queimado a 850 e 900 °C apresenta como fases principais quartzo (SiO_2 , PDF file 98-017-3227), com picos principais a 20,8° e 26,7° (2 θ), e zirconita (ZrSiO_4 , PDF file 98-009-6731), picos principais em 27,0° e 35,7° (2 θ). Rutilo e cristobalita aparecem como fases minoritárias, com picos principais a 27,9° para o rutilo (TiO_2 , PDF file 98-008-5495) e a 39,5° para a cristobalita (SiO_2 , PDF file 98-007-5483).

As fases cristalinas zirconita e quartzo pertencem ao vidrado original das placas cerâmicas usadas neste trabalho. O rutilo e a cristobalita são fases cristalinas que se desenvolveram na frita TECNO/anatásio durante a queima. Desta forma, o anatásio original foi transformado em rutilo durante a queima, com baixa atividade fotocatalítica, o que justifica os resultados obtidos neste trabalho.

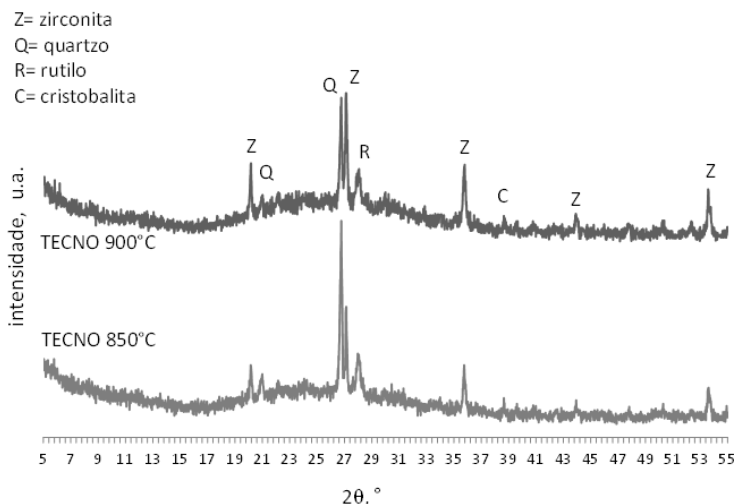
O vidrado SMT/anatásio (Figura 14 b) queimado a 850 e 900 °C apresentou as mesmas fases cristalinas que o vidrado TECNO/anatásio. A análise Rietveld mostra 3% de cristobalita (98-007-5483), 8% de rutilo (98-008-5495), 29% de zirconita (98-009-6731) e 59% de quartzo alfa (98-017-3227) para o vidrado SMT/anatásio queimado a 850 °C. Para o vidrado SMT/anatásio queimado a 900 °C a composição é dada por 3% de cristobalita, 7% de rutilo, 19% de zirconita e 71% de quartzo alfa. Para o vidrado TECNO/anatásio queimado a 850 °C a composição é dada por 3% de cristobalita, 15% de rutilo, 26% de zirconita e 56% de quartzo alfa. Finalmente, para o vidrado TECNO/anatásio queimado a 900 °C a composição é dada por 4% de cristobalita, 14% de rutilo, 32% de zirconita e 50% de quartzo alfa. A fase vítrea não foi quantificada, sendo esta estimativa semiquantitativa relativa apenas às fases cristalinas, totalizando 100%.

Os resultados do ensaio de fotocatalise e análise de DRX mostram, que o desenvolvimento de vidrados cerâmicos com atividade fotocatalítica não é tão simples. O recobrimento das placas cerâmicas já esmaltadas, utilizando-se processamento cerâmico convencional, deve ser feito com uma mínima quantidade de vidrado para evitar que o pó fotocatalítico não seja recoberto pelo vidrado. Além disto, o processo de queima deve ser executado em baixas temperaturas para evitar a transformação anatásio-rutilo.

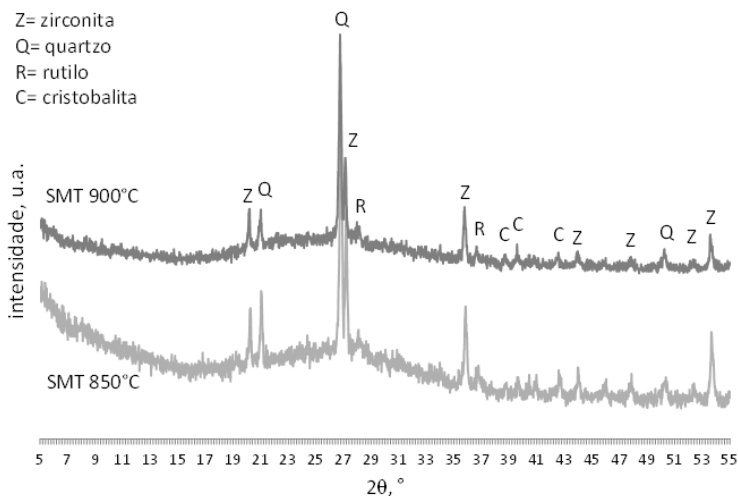
O tamanho de partícula do catalisador é fundamental, pois quanto menor o tamanho de partícula maior o efeito fotocatalítico, mas ao mesmo tempo maior é a dificuldade em dispersá-lo na matriz vítrea, e as elevadas temperaturas tendem a causar o aumento do tamanho dos cristais, reduzindo assim a eficiência do catalisador.

Figura 14 - Espectros de DRX das superfícies vidradas após terceira queima: (a) vidrado TECNO/anatásio, (b) vidrado SMT/anatásio.

(a) vidrado TECNO/anatásio



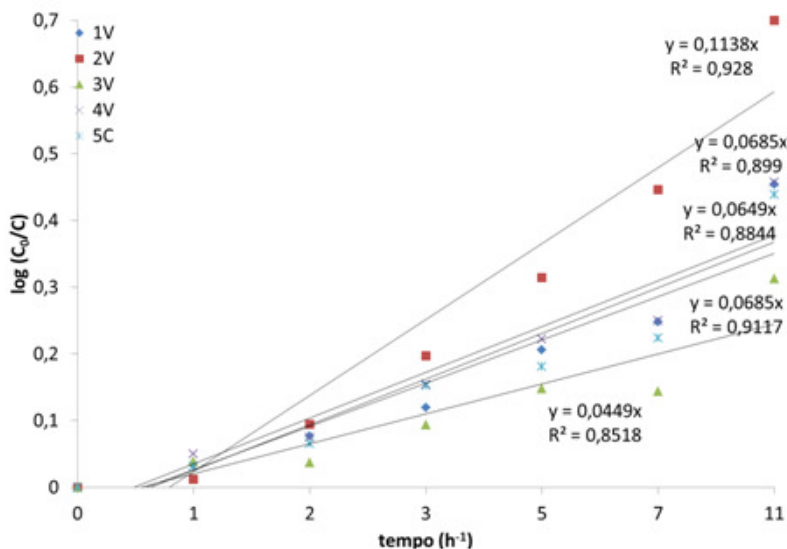
(b) vidro SMT/anatásio



4.6 ANÁLISE DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO VIDRADO FOTOCATALÍTICO

A partir dos resultados obtidos anteriormente, uma nova série de ensaios foi realizada utilizando-se a frita TECNO, de menor ponto de amolecimento e com queima em uma menor temperatura (800 °C), porém com um patamar de queima mais longo; 20 min na temperatura máxima. Foi utilizado um planejamento experimental de misturas com restrições para o valor máximo de cada componente. Os fatores foram os percentuais de TiO_2 (entre 5 a 10%, em massa), de frita (30 a 40% da frita TECNO) e de veículo dispersante, 10% em solução aquosa (55 a 65%). Toda metodologia usada nos experimentos anteriores para moagem, homogeneização, aplicação, queima e caracterização foram os mesmos para esta série de ensaios. A Figura 15 mostra a variação do $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de exposição à radiação para os vidrados TECNO/anatásio queimados em 800 °C, variando-se os percentuais de TiO_2 , frita e veículo.

Figura 15 - Representação de $\ln(C_0/C)$ x tempo de exposição à radiação UV para os vidrados TECNO/anatásio queimados a 800 °C.



A Tabela 8 mostra o planejamento experimental e os resultados obtidos para taxa de degradação (%) e constante de velocidade (h^{-1}) para um tempo de exposição de 11 h. Mesmo antes da análise de variância dos resultados, pode-se observar que a taxa de degradação é bem maior que aquela obtida para as fritas TECNO e SMT misturadas a 3% em massa de anatásio e aplicadas em placas cerâmicas queimadas em 850 e 900 °C. Estes resultados não podem ser atribuídos à fotólise, pois a fotólise do azul de metileno causada pelo aquecimento do sistema é da ordem de 10% para até 15 h de exposição (MORENO; BORDES, 2007).

Tabela 8 - Planejamento experimental de misturas e resultado para taxa de degradação (%) e constante de velocidade (h^{-1}).

Exp.	TiO ₂ (%)	Frita (%)	Veículo (%)	Taxa de degradação (%)	Constante de velocidade (h^{-1})
1V	5	30	65	36%	0,0685
2V	10	30	60	50%	0,1138
3V	5	40	55	27%	0,0449
4V	10	35	55	37%	0,0685
5C	7,5	33,75	58,75	36%	0,649

Pela análise de variância para a taxa de degradação de azul de metileno (Tabela 9), percebe-se uma boa confiabilidade dos resultados: o fator p é de 0,1133 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 89%, estatisticamente adequada para a análise do efeito dos componentes do vidrado fotocatalítico sobre a taxa de degradação de azul de metileno para um tempo de irradiação UV de 11 h.

Tabela 9 - Análise de variância para a taxa de degradação de AM (%).

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	0,024010	2	0,012005	7,820847	0,113368	0,886632
Erro	0,003070	2	0,001535			
Total Ajustado	0,027080	4	0,006770			

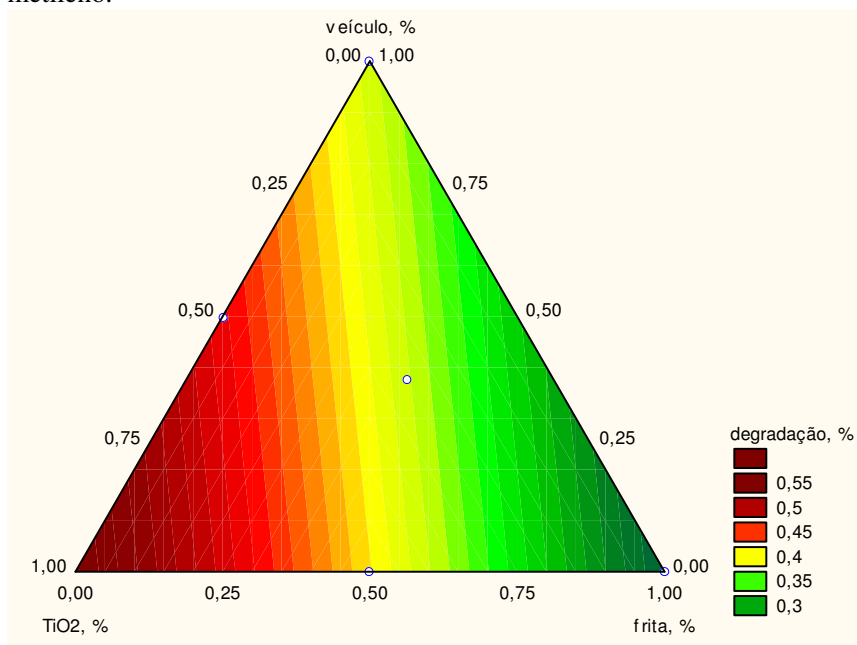
onde: SQ é a soma dos quadrados, GL são os graus de liberdade, MQ são as médias quadráticas, F é o teste de Fischer, p o teste de confiabilidade e R² o ajuste ao modelo.

Deve ser observado que para a taxa de degradação de AM e para a constante de velocidade, o único modelo analisado é o linear, pois no planejamento de misturas com restrições este é o único modelo que pode ser analisado devido a que as interações não são consideradas, gerando a quantidade mínima de experimentos. Assim, para a taxa de degradação, o modelo mais significativo é o linear, com uma confiabilidade de 89%.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a taxa de degradação de AM foram representados graficamente como curva de nível, Figura 16.

Pelo gráfico percebe-se que o componente do vidrado com maior efeito sobre a taxa de degradação de azul de metileno é justamente a quantidade usada de TiO_2 : quanto maior o percentual de TiO_2 no vidrado, maior é a taxa de degradação. Deve ser observado que o ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado, dado pelo fator R^2 , é bom ($R^2=0,88$). O ajuste perfeito dos resultados ao modelo estudado seria dado pelo valor de $R^2=1,00$.

Figura 16 - Curva de nível para a taxa de degradação de azul de metileno.



A equação de ajuste para o modelo é dada por (o % de veículo não foi considerado na equação do modelo):

Equação 28

$$\text{taxa (\%)} = +0,55.\% \text{TiO}_2 + 0,25.\% \text{frita}$$

Finalmente, a análise de variância para a constante de velocidade (h^{-1}) também apresenta boa confiabilidade dos resultados. O fator p é de 0,1870 para a função linear, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 81%, estatisticamente adequada para a análise do efeito dos componentes do vidro fotocatalítico sobre a constante de velocidade para um tempo de exposição à radiação UV de 11 h.

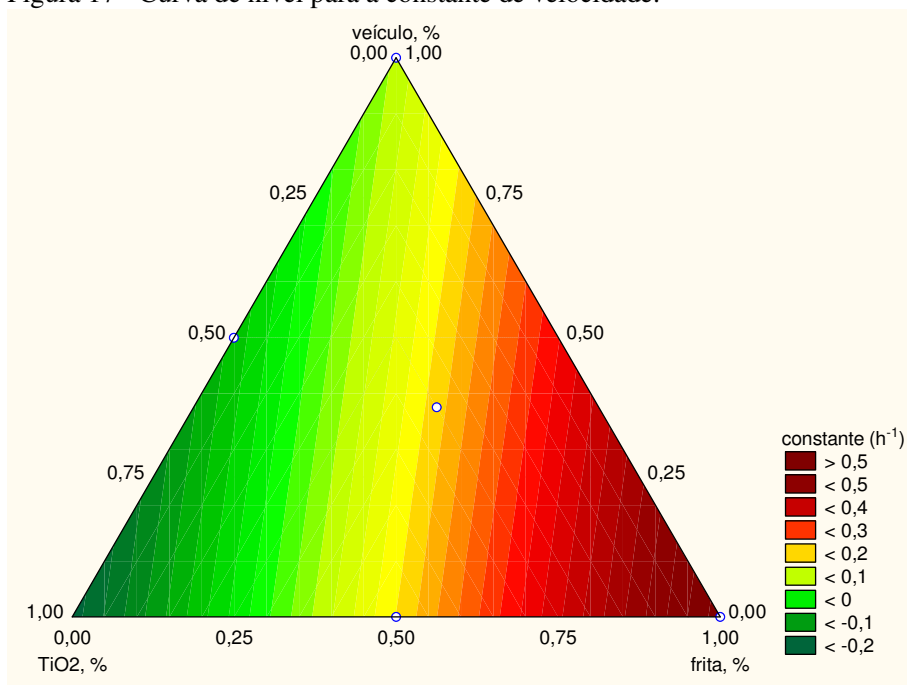
Tabela 10 - Análise de variância para a constante de velocidade (h^{-1}).

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	0,217126	2	0,108563	4,348202	0,186979	0,813021
Erro	0,049935	2	0,024967			
Total Ajustado	0,267060	4	0,066765			

onde: SQ é a soma dos quadrados, GL são os graus de liberdade, MQ são as médias quadráticas, F é o teste de Fischer, p o teste de confiabilidade e R² o ajuste ao modelo.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a constante de velocidade foram representados graficamente como curva de nível, Figura 17. Pelo gráfico percebe-se que o componente do vidro com maior efeito sobre a constante de velocidade é a quantidade usada de frita: quanto maior o percentual de frita no vidro maior é a constante de velocidade. Deve ser observado que o ajuste dos resultados observados ao modelo linear estudado, dado pelo fator R², é bom (R²=0,81).

Figura 17 - Curva de nível para a constante de velocidade.



A equação de ajuste para o modelo é dada por (o % de veículo não foi considerado na equação do modelo):

Equação 29

$$\text{constante } (h^{-1}) = -0,21. \%TiO_2 + 0,56. \%frita$$

5 CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos vidrados fotocatalíticos com um pó de anatásio submicrométrico e fritas cerâmicas de baixo ponto de amolecimento. Os vidrados foram aplicados por pulverização em placas cerâmicas da tipologia grés (branco brilhante), já com a camada vidrada, queimando-as em temperaturas entre 850 e 1000 °C. Os resultados dos ensaios preliminares mostraram que após a queima, o pó de anatásio dispersou-se bem na matriz vítrea.

Os vidrados TECNO/anatásio e SMT/anatásio apresentaram diminuição do ângulo de contato após exposição à radiação UV, porém verificou-se que a baixas temperaturas os vidrados não estavam completamente fundidos e após o período de aplicação da radiação a água foi absorvida pelos poros do vidrado. Nestes ensaios nenhum dos vidrados dopados com anatásio apresentaram atividade fotocatalítica, devido a ter-se utilizado uma quantidade pequena de fotocatalisador e principalmente ao fato de que as temperaturas de queima foram muito elevadas, o que ocasionou a transformação da fase cristalina anatásio para rutilo, que possui baixa atividade fotocatalítica.

A partir desses resultados, foi necessário reduzir a temperatura de tratamento térmico (800 °C) para que não houvesse a transformação de fases. A frita TECNO foi selecionada para a elaboração de novas formulações devido a esta apresentar menor ponto de amolecimento, sendo assim mais adequada para a obtenção das placas. Em condições otimizadas, obteve-se 50% de degradação do corante azul de metileno ao final de 11 h de exposição à radiação UV, com uma taxa de reação de 0,1138 h⁻¹, demonstrando que o vidrado constituído pela frita TECNO/anatásio é adequado para obtenção da atividade fotocatalítica.

Os resultados mostram que as placas cerâmicas revestidas com os vidrados ao anatásio podem desempenhar a fotocatalise, promovendo assim novas propriedades a esses revestimentos.

REFERÊNCIAS

- AUGUSTYNSKI, J. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO_2 . **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 43-46, 1993.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Unicamp, 1995.
- BOCCACCINI, A. R.; KARAPPAPAS, P.; MARIJUAN, J. M.; KAYA, C. TiO_2 coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 851-859, 2004.
- BOCCACCINI, A. R.; ZHITOMIRSKY, I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, p. 251-260, 2002.
- CALLISTER, W. D. Jr., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 620 p.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.
- CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, p. 186-205, 2005.
- COLLINS-MARTINEZ, V.; ORTIZ, A. L.; ELGUEZABAL, A. A. Influence of the Anatase/Rutile Ratio on the TiO_2 Photocatalytic Activity for the Photodegradation of Light Hydrocarbons. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, 2007.
- CRISAN, M.; BRAILEANU, A.; CRISAN, D.; RAILEANU, M.; DRAGAN, N.; MARDARE, D.; ET AL. Thermal behaviour study of some sol-gel TiO_2 based materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, p.7-13, 2008.

DAOUD, W. A.; XIN, J. H.; ZHANG, Y. H. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. **Surface Science**, v. 599, p. 69-75, 2005.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. **In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R., **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 866 p.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; D.; TRYK A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science**, v. 63, p. 515-582, 2008.

ISO 10678. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics): Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. **International Organization for Standardization**, 2010. 17p.

JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; JANG, H. D. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 491-497, 2004.

KLEIN, L. C. **Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes**. New Jersey: Noyes Publications, 1988. 407 p.

KUMAR, P. N.; KEIZER, K.; BURGGRAFF, A. J.; OKUBO, T.; NAGOMOTO, H.; MOROOKA, S. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. **Nature**, v. 358, p. 48-51, 1992.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, Guarapuava, v. 4, n. 2, p. 309-325, 2008.

LI, G. H.; CISTON, S.; SAPONJIC, Z. V.; CHEN, L.; DIMITRIJEVIC, N. M.; RAJH, T.; GRAY, K. A. **Journal of Catalysis**, v. 253, p.105-110, 2008.

LIMA, R. S.; MARPLE, B. R. Process-property-performance relationships for titanium dioxide coatings engineered from nanostructured and conventional powders. **Materials & Design**, v. 29, p. 1845-1855, 2008.

MARTIN, D.; MILLER, D. **Getting Started in Airbrush**. F&W Publications, 1994. 120 p.

MARTO, J.; MARCOS, P. S.; TRINDADE, T.; LABRINCHA J. A. Photocatalytic decolouration of orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163 p. 36-42, 2009.

MILLS, A.; LEE, S. K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 152, 233-247, 2002.

MILLS, A.; LEPRE, A.; ELLIOTT, N.; BHOPAL, S.; PARKIN I. P.; O'NEILL S. A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: A reference film photocatalyst? **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, p. 213- 224, 2003.

MORENO, A.; BORDES, M. C. Application of photocatalytic coatings on ceramic substrates. **Industrial applications of nanotechnologies** I. Jesi, Italy: Foundation A. Colocci, p. 17-28. 2007.

MOURÃO, H. A .J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC**. 2007. 185f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007.

PEVERARI, C. **Compostos de Terras Raras, com Alta Absortividade no Ultravioleta, como Agentes de Proteção de Radiações Solares UV-A e UV-B.** 2007. 96 f. Tese (Doutorado em Ciências. Área: Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2007.

PURNAMA, H. Photocatalytic decolouration of reactive orange 16 (R3R) dye. **Jurnal Teknik Gelagar**, v. 16, p. 85-93, 2005.

REGO, E.; MARTO, J.; MARCOS, P. S.; LABRINCHA, J. A. Decolouration of Orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 109-114, 2009.

SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Quantitative Evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by reciprocal of contact angle. **Journal of Physical Chemical B**, v. 107, p. 1028-1035, 2003.

SAKTHIVEL, S.; HIDALGO, M. C.; BAHNEMANN, D. W.; GEISSEN, S.-U.; MURUGESAN, V.; VOGELPOHL, A. A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 31-40, 2006.

SANTOS, J. G.; MELO, E. E.; CUNHA, J. W. D.; OGASAWARA, T.; **Anais do XV CBECIMAT**, Natal, RN, p. 71-76, 2002.

SÃO MARCOS, P.; MARTO, J.; TRINDADE, T.; LABRINCHA, J. A. Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 197, p. 125-131, 2008.

SEABRA, M. P.; PIRES, R. R.; LABRINCHA, J. A. Ceramic tiles for photodegradation of Orange II solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 692-702, 2011.

SILVA, C. G.; WANG, W.; FARIA, J. L., Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. **Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 314-324, 2006.

SIVALINGAM, G.; NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, p. 23-38, 2003.

SMITH, S. J.; STEVENS, R. E.; LIU, S.; LI, G.; NAVROTSKY, A.; BOERIOGOATES.; WOODFIELD, B. F. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO_2 anatase and rutile: Analysis of phase stability. **American Mineralogist**, v. 94, p. 236-243, 2009.

SMYTH, J. R.; MCCORMICK, T. C. **Minerals physics and crystallography: A handbook of physical constants**. Washington DC: T. J. Ahrens, 1995.

TANG, W. Z. **Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes**, Boca Raton: Lewis Publishers, 2003.

TOBALDI, D. M.; TUCCI, A.; CAMERA-RODA, D.; BALDI, G.; ESPOSITO, L. Photocatalytic activity for exposed building materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2645-2652, 2008.

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. 10^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

WATANABE, T.; NAKAJIMA, A.; WANG, R.; MINABE, M.; KOIZUMI, S.; FUJISHIMA A.; HASHIMOTO K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **Thin Solid Films**, v. 351, p. 260-263, 1999.